



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

MĚŘENÍ KONCENTRACÍ SKLENÍKOVÝCH PLYNŮ

MEASUREMENT OF GREENHOUSE GAS CONCENTRATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Dohnal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2017



Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Mikroelektronika**

Ústav mikroelektroniky

Student: Bc. Jan Dohnal

ID: 145986

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Měření koncentrací skleníkových plynů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte dostupnou literaturu a seznámte se s problematikou skleníkového efektu v atmosféře a možnostmi vyhodnocování jednotlivých druhů skleníkových plynů. Popište principy činnosti jednotlivých detekčních čidel. Na základě dostupných znalostí navrhnete obecné schéma pro vyhodnocování jednoho / více druhů skleníkových plynů. Navrhnete vhodné konstrukční řešení, vytvořte funkční vzorek a ověřte jeho vlastnosti.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 6. 2. 2017

Termín odevzdání: 25.5.2017

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Lukáš Fucik, Ph.D.
předseda oborové rady



UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato magisterská práce se zabývá problematikou skleníkového efektu, jednotlivými plyny a metodami měření. Na skleníkový efekt je nahlíženo od jeho historického datování, přes změny v atmosféře a její složení. Obsahuje teoretický rozbor jednotlivých plynů. Zaměřuje se na nejškodlivější skleníkové plyny, jako jsou vodní páry, oxid uhličitý, oxid dusný, metan, ozon, freony a halony. Rozbor způsobů detekce těchto plynných látek. Součástí práce je detekce oxidu dusičitého, chlor-fluorovaného uhlovodíku a metanu. Data jsou zpracovávána za pomoci mikrokontroléru ATmega a následně odeslána na internetový server thingspeak.com. Pokud se zařízení osvědčí, bude využito jako laboratorní úloha v předmětu Ekologie v elektronice.

KLÍČOVÁ SLOVA

skleníkový efekt, skleníkové plyny, zemská atmosféra, vodní para, oxid dusný, ESP8266, Arduino

ABSTRACT

This master thesis deals with the greenhouse effect, various gases and methods of measurement. On the greenhouse effect is viewed from its historical dating, despite changes in atmospheric composition. It contains a theoretical analysis of the individual gases. It focuses on the most harmful greenhouse gases such as water vapor, carbon dioxide, nitrous oxide, methane, ozone, chlorofluorocarbons and halons. Analysis methods for detection of gaseous substances. Part of this work is focus on the detection of nitrogen dioxide, chloro-fluorocarbon and methane. The data is processed using a ATmega's microcontroller and then sent to an Internet server thingspeak.com. If the device proves successful, will be used as a laboratory exercise in the course Ecology in electronics.

KEYWORDS

greenhouse effect, greenhouse gases, the Earth's atmosphere, water vapor, nitrous oxide, ESP8266, Arduino



Výzkum popsáný v této diplomové práci byl realizován v laboratořích podpořených z projektu SIX; registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operační program Výzkum a vývoj pro inovace.



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



OP Výzkum a vývoj
pro inovace

Prohlášení

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma měření koncentrací skleníkových plynů jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne:

.....

podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé magisterské práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků	vii
Úvod	1
1 Skleníkový efekt	2
1.1 Historie klimatického systému.....	2
1.2 Dopad klimatických změn	3
1.2.1 Změn klimatu	4
1.3 Zemská atmosféra	4
1.3.1 Profil atmosféry	6
2 Skleníkové plyny	7
2.1 Vodní pára.....	9
2.2 Oxid Uhličitý CO ₂	10
2.3 Oxid dusný N ₂ O.....	11
2.4 Metan CH ₄	12
2.5 Ozon O ₃	13
2.6 Chlor-fluorované uhlovodíky (CFC)	14
2.7 Aerosoly.....	15
2.8 Absorpční interval.....	15
3 Měřicí metody	17
3.1 Infračervená spektrometrie	17
Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR).....	17
3.2 Plynová chromatografie	18
3.2.1 FID detektory	20
3.3 Elektrochemické analyzátory.....	20
3.3.1 Membránové senzory s kapalným elektrolytem	21
3.3.2 Senzory založené na změně elektrické vodivosti	21
3.3.3 Senzory založené na změnách teplot	22
4 Porovnání senzorů	23
4.1 Senzory CO ₂	23

4.1.1	K-30	23
4.1.2	MG811	24
4.1.3	T6603-5.....	24
4.1.4	CO2-D1.....	24
4.1.5	MH-Z16	24
4.2	Senzory CH ₄	25
4.2.1	TDS0065	25
4.2.2	MQ-4.....	25
4.2.3	2112BM4-V	25
4.2.4	MP-4	26
4.2.5	MH 440D	26
4.3	Senzory NO ₂	26
4.3.1	No 2 2E+	26
4.3.2	Aeroqual NO2.....	26
4.3.3	NO2 AE	27
4.3.4	MiCS 2677	27
5	Konstrukce zařízení	27
5.1	Návrh zařízení pro hardware.....	27
5.1.1	Měření CFC za pomoci TGS 3830	28
5.1.2	Měření oxidu dusného za pomoci MiCS 2714	30
5.1.3	Měření metanu za pomoci senzoru TGS 2611.....	32
5.1.4	Měření ozonu za pomoci 3SP-O3-20.....	34
5.1.5	Arduino Uno	34
5.1.6	LCD	35
5.1.7	Wi-Fi modul.....	36
5.2	Řešení softwarové části	38
5.2.1	Struktura programu	38
5.2.2	ThingSpeak	41
5.3	Cena zařízení.....	42
6	Závěr	43
	Literatura	44
	Seznam symbolů, veličin a zkratek	46

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1-1 Porovnání deseti různých rekonstrukcí průběhu průměrné teploty Země v průběhu posledního tisíciletí	3
Obr. 1-2 Skleníkový efekt [10]	7
Obr. 2-1 Odhad globálního radiačního působení a rozsahy neurčitostí v roce 2011	9
Obr. 2-2 Vývoj oxidu dusného v atmosféře od roku 1980	11
Obr. 2-3 Vývoj koncentrace metanu od roku 1984 do roku 2014 [16]	12
Obr. 2-4 Záření přenesené atmosférou [17]	16
Obr. 3-1 Michelsonův interferometr	18
Obr. 3-2 Zjednodušené schéma plynové chromatografu	19
Obr. 3-3 Retenční parametry u plynové chromatografie	20
Obr. 3-4 Schéma potenciometrického (A) a ampérometrického (B) membránového senzoru plyných látek a struktura těchto senzorů v blízkosti indikační elektrody (C) [22]	21
Obr. 3-5 Schematické uspořádání pelistoru	22
Obr. 3-6 Schéma pyroelektrického senzoru	23
Obr. 5-1 Blokové schéma zařízení	28
Obr. 5-2 Citlivostní charakteristika TGS 3830 [23]	29
Obr. 5-3 TGS 3830 základní zapojení [23]	29
Obr. 5-4 MiCS 2714 elektrické zapojení [24]	31
Obr. 5-5 RS / R0 jako funkce koncentrace NO ₂ [24]	31
Obr. 5-6 Schématické zapojení TGS 2611 [25]	32
Obr. 5-7 TGS2611 graf koncentrace metanu [25]	33
Obr. 5-8 Zjednodušené Arduino sloužící ke komunikaci	35
Obr. 5-9 LCD s I2C	35
Obr. 5-10 ESP8266 Pinout [29]	37
Obr. 5-11 Propojení ESP s UART komunikací	38
Obr. 5-12 Zjednodušený vývojový diagram	39
Obr. 5-13 Vývojový digram menu	40
Obr. 5-14 ThingSpeak ukázka naměřené koncentrace NO ₂ [31]	41

ÚVOD

Tento dokument se skládá z pěti kapitol. První kapitola se zabývá problematikou skleníkového efektu. Rozebírá historii klimatického systému, dopad klimatických změn, zemské atmosféry a odraz a absorpci jednotlivých vrstev v atmosféře.

Druhá kapitola je zaměřená na nejnebezpečnější skleníkové plyny. Nejrizikovější jsou vodní páry, které plní funkci pozitivní zpětné vazby na oxid uhličitý. Ten je považován za druhý nejnebezpečnější skleníkový plyn kvůli jeho množství v atmosféře. Další plyny jako je oxid dusný, metan a ozon jsou v atmosféře zastoupeny méně, ale mají vyšší teplotní potenciál v porovnání s oxidem uhličitým. Dále pojednává o aerosolech, které se vymykají od ostatní pohlcováním tepla, bohužel jejich škodlivost nedovoluje masové vypouštění do atmosféry.

Třetí kapitola se zabývá měřicími metodami infračervenou spektrometrií a plynovou chromatografií. Dvě metody ve vědeckých kruzích velmi oblíbené pro jejich univerzálnost a přesnost. Pro finanční dostupnost jsou zvoleny senzory na elektrochemickém principu. Tyto metody lze použít pro přenosné zařízení, důvodem je velikost zařízení. Zatím co u prvních dvou metod mohou zařízení dosahovat až jednotek metrů, senzory se elektrochemickými vlastnostmi se pohybují od jednotek milimetrů až po desítky centimetrů. Mnohdy se udává rychlá reakční doba a nízký potřebný čas na přípravu k měření jako je např. pročištění ohřevem.

Ve čtvrté kapitole jsou porovnány senzory. Vybrány jsou především podle dvou kritérií a těmi jsou cena a dostupnost na trhu. Zároveň jsou vybírány senzory s odlišnými vlastnostmi ať už se jedná o princip měření, metodu zpracování signálu anebo přesnost.

Pátá kapitola se zabývá konstrukcí zařízení. Tato kapitola je rozdělena na dvě části. První část se zabývá hardwarovou částí zařízení, jako jsou senzory, Wi-Fi modul a centrální procesorová jednotka. A druhá část je věnována softwarovému návrhu.

Měřené skleníkové plyny jsou oxid dusný, metan a chlor-fluor uhlovodíky. Po zpracování mikrokontrolerem jsou odeslány přes internet na server ThingSpeak, kde se data nahrají a vizualizují.

Zařízení, pokud se osvědčí, a prokáže se validita naměřených dat, se bude moci využít v předmětu Ekologie v elektronice pro jednu z laboratorních úloh.

V bakalářské práci jsem se zabýval problematikou dokonalého a nedokonalého spalování. Detekcí oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého. Tato práce vykazuje podobnosti v metodách detekce a popis plynů, využití mikrokontroleru od ATmegy a komunikace přes I2C (především protože se jedná o přenosné zařízení za účelem ušetření pinů). V bakalářské práci byl pouze zmíněn fakt o podílení CO₂ na vzniku skleníkového efektu.

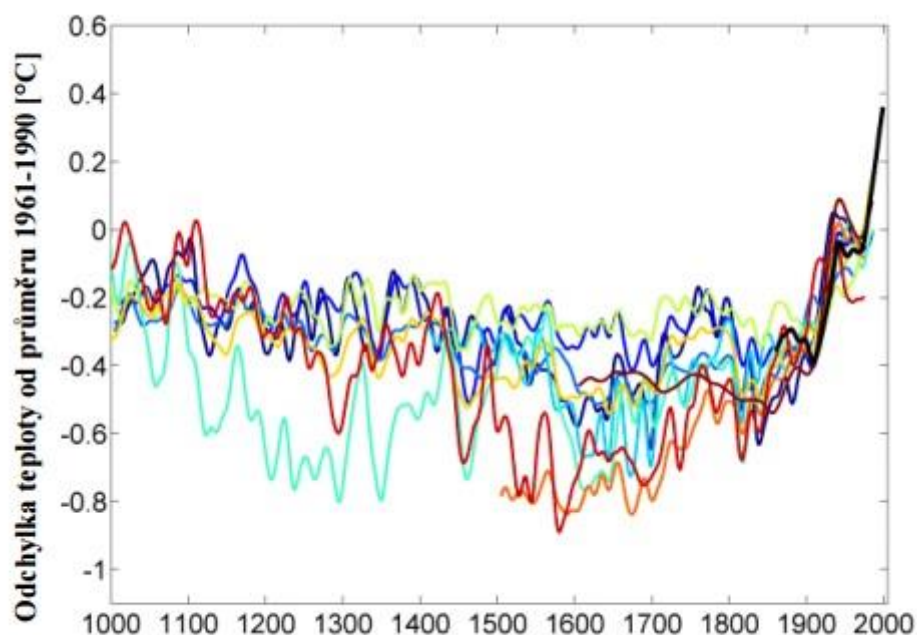
1 SKLENÍKOVÝ EFEKT

Skleníkový efekt je přirozený proces, který ohřívá zemský povrch. Skrze zemskou atmosféru proniká energie vyzářená Sluncem. Krátkovlnné záření se absorbuje zemským povrchem, tím dochází k zahřátí planety. Dlouhovlnné záření se od zemského povrchu převážně odrazí. Odražené záření z jedné části projde do vesmíru a z druhé zachyceno atmosférou a zpětně vyzářeno na planetu. Zpětné vyzáření opět přispívá k ohřevu planety. Tento atmosférický proces se označuje jako skleníkový efekt, jelikož skleník i atmosféra si zachovávají energii ve formě tepla. Nicméně, toto je nedokonalá analogie. Skleník pracuje především tím, že brání teplému vzduchu u země zahřátého slunečním zářením, aby samovolně proudil a tím se ochlazoval o okolní vzduch. Zatímco atmosférický skleníkový efekt působí tak, že zabraňuje ztrátě infračerveného záření do vesmíru. Kdyby tento efekt neexistoval, povrch planety by byl přibližně o 33 °C chladnější a život v současné podobě by nemohl vzniknout.

1.1 Historie klimatického systému

Podnebí na Zemi bylo vytvářeno doposud klimatickými změnami přírodními. Dlouhodobé změny klimatu se rozdělují podle faktoru působení na vnitřní a vnější. V dnešní době člověk svou činností vyvolává změny podnebí, takové změny se nazývají antropogenní. V atmosféře se jeví jako nárůst koncentrace skleníkových plynů, což vede ke globálním klimatickým změnám. [1]

Důkazy o změnách klimatu za posledních tisíc let nám dávají především ledovcové vrty v horských oblastech, mořské korály a letokruhy stromů. Lze také použít záznamy z lodních deníků, kronik a v posledních několika stoletích jsou k dispozici záznamy z přístrojových měření. Na počátku druhého tisíciletí se hovoří o tzv. středověkém klimatickém optimum, období s relativně vysokou teplotou. Období mezi lety 1400–1850 se nazývá Malá doba ledová. Teplota se pohybovala o 1 °C níže než v současnosti. Od roku 1850 se teplota klimatu začala zvyšovat, nikoli lineárně Obr. 1-1. Příčina proměn klimatu doposud nebyla úplně objasněna, patrně jde o kombinaci změny v sopečné a sluneční činnosti.[2] Po průmyslové revoluci podnebí začíná ovlivňovat člověk ve větší míře. Je pochopitelně možné, že člověk přispěl ke změnám klimatu, již odlesňování a zemědělskou činností již před začátkem průmyslové revoluce. Tyto teoretické úvahy doposud nebyly dostatečně vysvětleny. [1]



Obr. 1-1 Porovnání deseti různých rekonstrukcí průběhu průměrné teploty Země v průběhu posledního tisíciletí

Hladina oceánů se zvedla za uplynulých 50 let o 0,1 – 0,2 metrů a objem ledovců se zmenšil o 10 %. V posledních 10 letech se navýšil výskyt extrémních klimatických jevů: cyklonů, povodní, bouří a velkých such především v Africe. Současné navyšování teploty je v rozporu s doposud naměřenými hodnotami v pravidelném střídání dob ledových a jejich mezi období. [3]

1.2 Dopad klimatických změn

Již bylo zmíněno, že se řízení klimatického systému odvíjí o vnitřních a vnějších faktorů. U vnitřních vlivů mluvíme o vnitřní variabilitě. Vnitřní variabilitu má atmosféra, oceán a klimatický systém. Mezi vnější vlivy řadíme činnosti: přírodní antropogenní, geologické a astronomické.

- Přírodní vlivy označujeme změnu natočení osy otáčení Země, stagnace slunečního záření, které dopadá na Zemi, sopečná činnost a s ní spojené chemické změny v atmosféře, geologická aktivita jako je pohyb tektonických desek.
- Antropogenní (lidské) vlivy závisí především na fyzikálních a chemických změnách atmosféry. Výstavba měst, vodních nádrží, odlesňování neblaze přispívá k změnám zemského povrchu. Změny chemické změny zapříčiňují především emise plynů, jež otevírajících ozonovou vrstvu, a aerosoly, ovlivňují změnu poměru záření dopadajícího k odraženému.
- Astronomické vlivy jsou zapříčiněny změnami slunečního záření. Intenzita

záření roste. Kolísání slunečního záření vytváří skvrny na Slunci v pravidelných cyklech od 11 až po 22 let. Projevují se nejčastěji slunečními bouřemi. V 17. století se skvrn pozorovalo minimum, tento stav odpovídá nejméně slunečnému období v Evropě za tisíc let. Naklonění zemské osy otáčení a rotace Země kolem Slunce. Oběžná dráha Země vytváří eliptický tvar, který způsobuje nestejně rozložení slunečního záření. Úhel svírající oběžná dráha a osa otáčení se periodicky mění, což vyvolá posun rovnodennosti.

- Geologické vlivy jsou změny reliéfu, jež mění cirkulaci atmosféry, absorpce slunečního záření mění relativní polohu pólů, vysoká sopečná činnost. Popílek ze sopečné činnosti se udrží v atmosféře i několik let, protože absorbuje záření, přispívá tedy k ochlazení planety.[4]

1.2.1 Změn klimatu

Přímé záznamy měření počasí sahají asi 150 let zpátky do minulosti. Vznikla potřeba zjistit podobu podnebí ve vzdálenější minulosti. Proto se historie podnebí začala zkoumat nepřímými metodami. Tyto metody jsou založeny především na zkoumání teploty. Mezi metody patří zkoumání letokruhů u stromů, šířka jednotlivých letokruhů se váže k teplotě a vlhkosti v daném roce. Nejvýznamnější metodou jsou hlubinné vrty do ledovců. Vyhodnocují se vzduchové bublinky a poměr izotopů kyslíku. Přesnost a spolehlivost nepřímých metod je nízká ve srovnání s metodami přímými. Přímé metody se silně váží na rozvoj měřicí techniky například teploměr, barometr, vlhkoměr a srážkoměr. V současné době se sleduje především průměrná roční teplota, tání ledovců, vzrůst hladiny oceánů a koncentrace CO_2 v atmosféře.

S nepřímých měření vyplývá, že se na Zemi proběhly významné klimatické změny střídání dob ledových s dobami meziledovými, docházelo k nečekaným změnám klimatu a výkyvům počasí. To vše ovlivnilo vývoj živých organismů na Zemi.

Na změnách klimatu se podílí i člověk svou činností. Od počátku průmyslové revoluce vzrostla koncentrace CO_2 o jednu třetinu. Za uplynulých 150 let se zvedla teplota o $0,6^\circ\text{C}$. Ve 20. století se průměrná hladina moří se zvedla o 10 až 20 centimetrů, zároveň se naměřilo o 0,5 – 1 % více srážek ve středních a vyšších nadmořských výškách. V současné době panuje názor, že za globální oteplování za posledních 150 let stojí především lidé. Oteplování je nehomogenní. Výrazněji se projevuje ve vyšších nadmořských polohách, na pevnině než na moři, v zimě než v létě a spíše v noci než přes den.[4]

Model globálního oteplení předpokládá více extrémních jevů v počasí například vlny veder, suché období střídané extrémními srážkami, změny vodních toků a zvyšování hladiny moří. [5]

1.3 Zemská atmosféra

Zemská atmosféra je vrstva plynů, která obklopuje planetu díky zemské gravitaci. Atmosféra chrání planetu před ultrafialovým slunečním zářením, zadržuje teplo (skleníkový efekt) a snižuje extrémní výkyvy teplot mezi dnem a nocí. Hmotnost se odhaduje na $5,15 \times 10^{18}$ kg, z toho tři čtvrtiny se nachází v 11 km od povrchu Země. Kármánova hranice je celosvětově uznávané pomezí mezi atmosférou a vesmírným

prostorem. Výpočet této hranice ovlivňuje mnoho faktorů jako například roční období, sluneční aktivita. Z těchto důvodů se všeobecně přijímá 100 km. Většina zemské atmosféry se skládá ze směsi dusík, kyslík a argon. Sloučené tyto tři plyny obsahují více než 99,5 % všech molekul plynu v atmosféře. Tyto plyny, které jsou nejhojnější v atmosféře, nemají téměř účinek na zahřívání zemského povrchu a jeho atmosféru, protože nemohou absorbovat viditelné nebo infračervené záření. Z menší části jsou zastoupeny plyny, které absorbují infračervené záření. Tyto "stopové plyny", významně přispívají k oteplování zemského povrchu a atmosféry v důsledku jejich schopnosti obsahovat infračervené záření emitovaného Země.[6]

Složení zemské atmosféry: Dusík 78,1 %, Kyslík 20,9 %, Argon 0,9 %, Oxid uhličitý 0,039 %, Neon 0,00182 %, Helium 0,000524 %, Metan 0,00018 %, Krypton 0,00014 %, Oxid dusný 0,000032 %, Hexafluorid síry 0,00000000067 % a proměnlivé množství vodní páry. Vodní pára je nejdůležitější skleníkovým plynem, neboť je v celosvětovém měřítku nejhojnější z těchto plynů, i když se pohybuje od 0-3 % podle dané lokality. Vzduch obsahuje i jiné chemické látky. Mnohé látky jsou přírodního původu a jsou přítomny pouze sezonně nebo v podobě aerosolů ve vzorku nefiltrovaného vzduchu, včetně prachu minerálních a organického složení, plyny a spory sopečného popela. Různé průmyslové škodliviny mohou být také přítomny jako plyny nebo aerosolů, jako je například chlór, sloučeniny fluoru a elementární par rtuti. Sirné sloučeniny, jako je sirovodík a oxid siřičitý, mohou být odvozeny z přírodních zdrojů nebo z průmyslových imisí.

Jednotlivé plyny mají různou absorpci v odlišných vlnových délkách. Například, O₂ a O₃ absorbují téměř všechny vlnové délky kratší než 300 nanometrů. Voda (H₂O) pohlcuje mnoho vlnové délky nad 700 nm. Když molekula absorbuje foton, zvyšuje energii molekuly. Což ohřívá atmosféru, zároveň ochlazuje emitující záření. Například za jasných nocí se zemský povrch ochlazuje rychleji než při noční zamračené obloze. Mraky jsou silné absorbery a zároveň emitují infračervené záření. Proto jsou noci ve vyšších nadmořských chladnější. Kombinovaná absorpční spektra plynů nechávají v atmosféře "okna" s nízkou opacitou, což umožňuje přenos pouze některým pásem světla. Tato optická okna propouští typicky od 300 nm, přes 700 nm, jenž je možný vidět lidským okem, až po 1100 nm. Za účelem zpřehlednění byl zaveden teplotní potenciál, všechny plyny jsou porovnávány s CO₂. Teplotní potenciál je pro CO₂ roven 1. Teplotní potenciál se udává za jednotku času. Z důvodu různých životnosti jednotlivých plynů v atmosféře. Oxid uhelnatý v atmosféře přetrvává 50 až 200 let, podle toho, jak moc se navrácí zpět do půdy a oceánů. [9]

Elektromagnetické záření je opakem absorpce, což je emitace záření. Objekty mají tendenci emitovat vlnové délky záření v závislosti na emisní křivce černého tělesa. Proto žhavější objekty mají tendenci produkovat více záření s kratší vlnovou délkou. Chladnější předměty vydávají méně záření s delší vlnovou délkou. Například Slunce je rozpálené přibližně na 5730 °C, sluneční záření se pohybuje v okolí 500 nm, je tedy viditelné lidským okem. Země je přibližně 17 °C, takže její záření je v okolí 10000 nm, což znamená pro lidské oko neviditelné.

Za více než století, vědci si uvědomili, že koncentrace atmosférických plynů může významně ovlivnit klima na Zemi v rámci tohoto procesu. Vědci měření emisí skleníkových plynů v atmosféře po dobu více než 50 let. Charles Keeling začal nepřetržité měření koncentrací CO₂ v roce 1958 a dalších. V současné době existuje jednoznačné

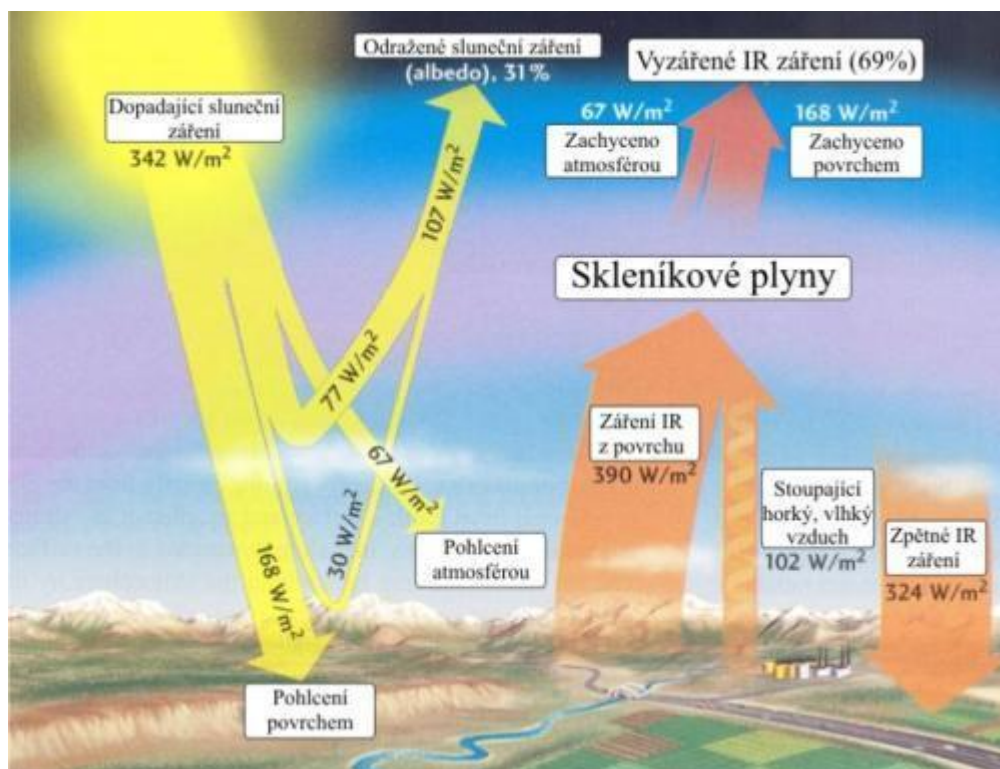
vědecké důkazy, že množství těchto plynů se zvyšuje v atmosféře. Evidence obsahuje desítky let pečlivě kalibrovaných, globální měření těchto stopových plynů v kombinaci s měření "staré" vzduch zachovalé v bublinách vložených do ledových jader a měření izotopů uhlíku v letokruzích. Toto zvýšení atmosférických skleníkových plynů má významný dopad na zemské klima, protože záření přicházející a odcházející není vyvážené, což vede ke změně klimatu. [9]

1.3.1 Profil atmosféry

Vertikální teplotní profil dělí atmosféru do pěti vrstev:

1. **Troposféra:** Nejnižší část atmosféry, která zabírá nad polárními oblastmi 10 km a nad tropickými až 17 km. V této části atmosféry se vyskytuje 75 % všech atmosférických plynů., téměř všechny aerosoly a vodní páru. Na každých výškových 100 m poklesne teplota o 0,6 °C, tento jev je zapříčiněn adiabatickým rozpínáním, při němž nedochází k výměně tepla mezi plyny a okolím. Teplota na pomezí troposféry a tropopauzy se nad polárními oblastmi pohybuje okolo -45 °C a nad rovníkovými až -80 °C.
2. **Tropopauza:** Jedná se o mezivrstvu, která odděluje troposféru a stratosféru. Světlová meteorologická organizace tropopauzu definuje gradientem teploty čínicím 2 °C/km. Co se týče obalu tropopauza je takřka nezvlněná a mohou se zde vyskytovat teplotní inverze, tudíž je výraznou měrou utlumen konvektivní pomíšení vzduchu.
3. **Stratosféra:** Druhá důležitá vrstva, která se vyznačuje inverzním průběhem teploty. Tato vrstva sahá do výšky 50 km. Teplota na vrchní hranici se pohybuje okolo 0 °C. Pojímá 90 % atmosférického ozonu, jehož maximum se nachází ve výšce 20 až 24 km.
4. **Stratopauza:** Jedná se o další mezivrstvu. Vyznačuje se teplotou pohybující se okolo 0 °C. Nalézá se ve výšce 50 km. S narůstající vzdáleností od Země teplota začíná klesat.
5. **Mezosféra:** Tato vrstva se rozkládá od 50 km až 100 km od povrchu Země. V mezosféře se stoupající výškou klesá teplota, v nejvyšších částech se pohybuje okolo -100 °C. V této vrstvě se objevuje dynamické efekty, jež jsou gravitační a planetární vlny.

Na Obr. 1-2 je znázorněn skleníkový efekt sním spojené vyzařování Infračerveného záření a odrážení slunečního záření na několika úrovních atmosféry.



Obr. 1-2 Skleníkový efekt [10]

2 SKLENÍKOVÉ PLYN

Mezi nejpodstatnější skleníkové plyny vzniklé přírodním způsobem řadíme vodní páru, oxid uhličitý (CO_2), oxid dusný (N_2O) a metan (CH_4). V atmosféře jsou tyto plyny zastoupeny necelým procentem, ovšem tyto plyny udržují stabilní teplotu Země ve srovnání s jinými planetami. Nebýt těchto plynů nedocházelo by k ohřevu Země a teplota na povrchu by byla -18°C , přibližně o 30°C nižší než současném stavu.

S rozvíjející se industrializací v 19. století začaly narůstat koncentrace těchto plynů. V druhé polovině 20. století dokonce rostou koncentrace nejrychleji za posledních 2000 let. Větší objem skleníkových plynů má za následek prudké zvýšení skleníkového efektu. Do ovzduší se začaly vypouštět vedlejší produkty nových průmyslových technologií, uměle vyrobené chemické látky jako jsou např. freony, halogen uhlovodíky (CFC), fluorid sírový (SF_6) hydrogenované uhlovodíky (HFC).

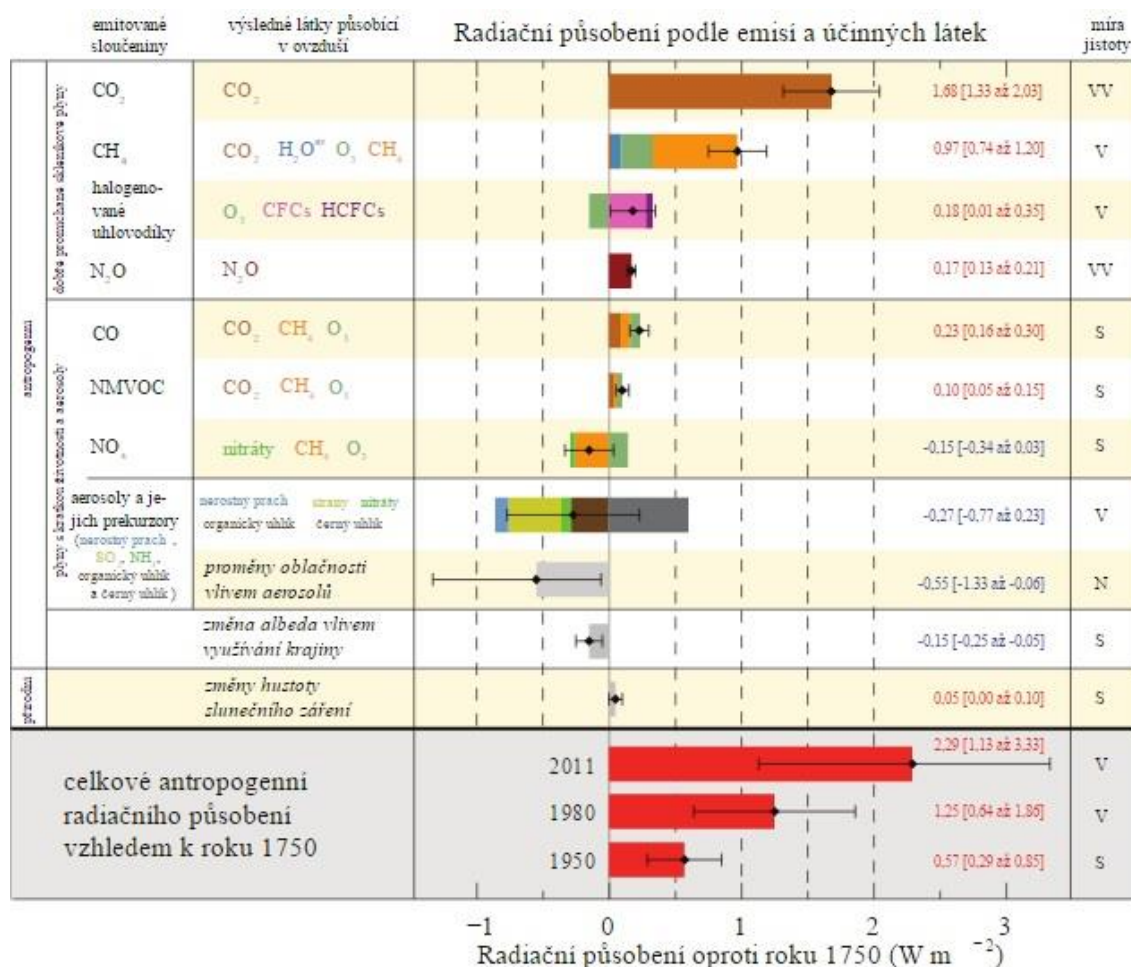
Vývoj globálních teplot odpovídá nárůstu koncentrací skleníkového efektu. Od 18. století stoupala průměrná teplota asi o $0,6^\circ\text{C}$ v současné době roste o $0,10 - 0,15^\circ\text{C}$ za desetiletí. Devadesátá léta byla nejteplejší dekádou za posledních tisíc let, stávající dekáda však může tento rekord překonat. Rok 2015 zatím vůbec nejteplejším rokem od počátku měření v roce 1885. Jak naznačuje Tabulka 1 přehled skleníkových plynů a jejich účinnost je zde zaznačeno šest hlavních skleníkových plynů, které mají hlavní podíl na samotném efektu.

Tabulka 1 přehled skleníkových plynů a jejich účinnost

Skleníkový plyn	Značka	Životnost v atmosféře [roky]	Skleníkový potenciál jednotkového množství, vzhledem k CO₂	Podíl na skleníkovém jevu [%]
oxid uhličitý	CO ₂	50-200	1	55
metan	CH ₄	12±3	21	15
oxid dusný	N ₂ O	120	310	5,7
fluorid sírový	SF ₆	3200	23900	0,08
halogenované uhlovodíky (freony)	CFC	50-1700	4000-11700	24
hydrogenované fluorovodíky	HFC	1,5-264	140-11700	velmi malý

Jednotlivé skleníkové plyny vykazují rozdílnou absorpci v různých vlnových délkách, některá absorpční okna se navzájem překrývají. K vyjádření rozdílu v absorpci byl zaveden skleníkový potenciál jednotkového množství, vzhledem k CO₂. Tento koeficient se používá k porovnání plynů vzhledem k CO₂ za určité časové období nejčastěji 100 let. Na Obr. 2-1 je radiační působení skleníkových plynů a rozsah neurčitosti příčin klimatické změny pro rok 2011 v porovnání s rokem 1750. Nejlepší odhady čistě radiačního působení jsou znázorněny černými kosočtverci. Na pravé straně jsou uvedeny míra jistoty a číselné hodnoty radiačního působení. Hodnoty jednotlivých látek jsou globální průměry rozdělené dvou skupin podle životnosti a dále jsou rozčleněny podle vyzařování samotné látky nebo procesu. Spodní část obsahuje porovnání radiačního působení zapříčiněné lidskou činností od roku 1750.

Z páté hodnotící zprávy mezivládního panelu pro změnu klimatu (IPCC) se antropogenní radiační působení (RP) za období 1750 – 2011 zvedlo o 2,29 W.m⁻². Konkrétně radiační účinnost CO₂ je v současnosti odhadována na 1,68 W.m⁻², CH₄ na 0,97 W.m⁻², N₂O na 0,16 W.m⁻² a celkové působení aerosolů v atmosféře což zahrnuje i zvýšení oblačnosti je -0,9 W.m⁻². Svou individuální radiační účinnost mají i další plyny, aerosoly a látky obsažené v atmosféře, ale také změny při využívání krajiny a přírodních vlivů. Na Obr. 2-1 v kolonce míra jistoty jsou použity zkratky VV velmi vysoká, V vysoká, S střední a N nízká, tyto zkratky vyjadřují úroveň jistoty.



Obr. 2-1 Odhad globálního radičního působení a rozsahy neurčitostí v roce 2011

2.1 Vodní pára

Vodní pára je nositelem energie v klimatickém systému. Vzniká nejen vypařováním vodních ploch, také vypařováním z živých organismů a půdy. Podílí se z 63 % na přirozeném skleníkovém efektu. Vodní páry jsou součástí cyklického vodního oběhu. Vodní páry v atmosféře jsou nepřímo ovlivňovány lidskou činností. Oteplením vzduchu stoupá podíl vodních par ve vzduchu. V nejstudenějších částech planety se hmotnostní podíl vodních par pohybuje okolo 0,2 - 2 % v tropických oblastech může dosahovat až 4 %. Průměrná koncentrace se za několik tisíc let téměř nezměnila. Nárůst byl zaznamenán až v současnosti spojený s oteplením a následným zvýšením odrazivosti tepla spodní částí mraků. Tímto jevem se zvyšuje oblačnost, ovšem odrazivost se projeví i na horní ploše mraků. Dojde k částečným odrazům slunečního záření a tím ochlazení atmosféry. Relativní přírůstek skleníkového efektu se vyrovnává.

Objem vodních par v atmosféře se mění v závislosti na čase, místě a atmosférických podmínkách (tlak, vlhkost). Největší podíl na nárůstu vlhkosti atmosféry má oxid uhličitý. O vodní páře se hovoří jako o nejvýznamnějším skleníkovém plynu, tak se jedná především o její pozitivní zpětné vazbě, kvůli níž je klima závislé na CO₂. [12]

2.2 Oxid Uhličitý CO₂

Oxid uhličitý je bezbarvý plyn bez chutě a zápachu. Je tvořen dvěma atomy kyslíku a jedním atomem uhlíku. V plynném skupenství má hustotou 1,9768 kg.m⁻³ což je přibližně 1,5x více než vzduch. Má tedy tendence držet se při zemi. V atmosféře je zastoupen 0,04 %. Jedná se o velmi stabilní látku. CO₂ je přirozenou součástí koloběhu uhlíku v podstatě se jedná o základní surovinu všech organických sloučenin. Organismy provádějící fotosyntézu jsou schopny zachytit anorganický oxid uhličitý a následně jej využít při tvorbě organické hmoty. Zdrojem CO₂ je spalování uhlikatých látek především doprava a v průmyslu využívání fosilních paliv jako je uhlí a ropa. Oxid uhličitý se využívá v mnoha průmyslových odvětvích. V elektronice se využívá jako chladicí prostředek při testování elektronických zařízení z hlediska jejich životnosti, používá se v ochranných atmosférách pro potlačení dýmu. CO₂ se využívá k čištění od zbytků rezidui a také pro ekologické odstranění fotorezistu ze substrátu, místo organických rozpouštědel. Lasery CO₂ používají oxid uhličitý speciální kvality.

Přirozené zdroje oxidu uhličitého jsou rozkládající se flora a fauna, sopečná činnost a oxidace oxidu uhelnatého (CO). Zdrojem antropogenní činnosti jsou především spalovací procesy v průmyslu využívající fosilních paliv a v dopravě. Z celkového skleníkového efektu se připisuje oxidu uhličitému 55,3 %. Rozdělení jednotlivých podílů ze skleníkového efektu CO₂:

- 40,4 % vznikne lidskou činností, do které řadíme právě dopravu, průmyslovou výrobu, energetiku spalování fosilních.
- 12,2 % vznikne při odlesňování a obdělávání půdy. Uvolňováním biomasy z půdy dochází k přeměně uhlikatých sloučenin.
- 1,7 % vzniká při sopečné činnosti, trouchnivěním vegetace a dýcháním živočichů.

Ochranný obal tvoří více plynů, ovšem oxid uhličitý je jeho dominantní složkou. Oxid uhličitý v atmosféře absorbuje infračervené záření, které emituje zemský povrch. Bez oxidu uhličitého by se odražené záření volně rozptýlilo do vesmíru. Koncentrace oxidu uhličitého se uvádí v ppm anebo mg.m⁻³ mezi těmito jednotkami platí vztah

$$1\text{ ppm} = 1,799 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}. \quad (2.1)$$

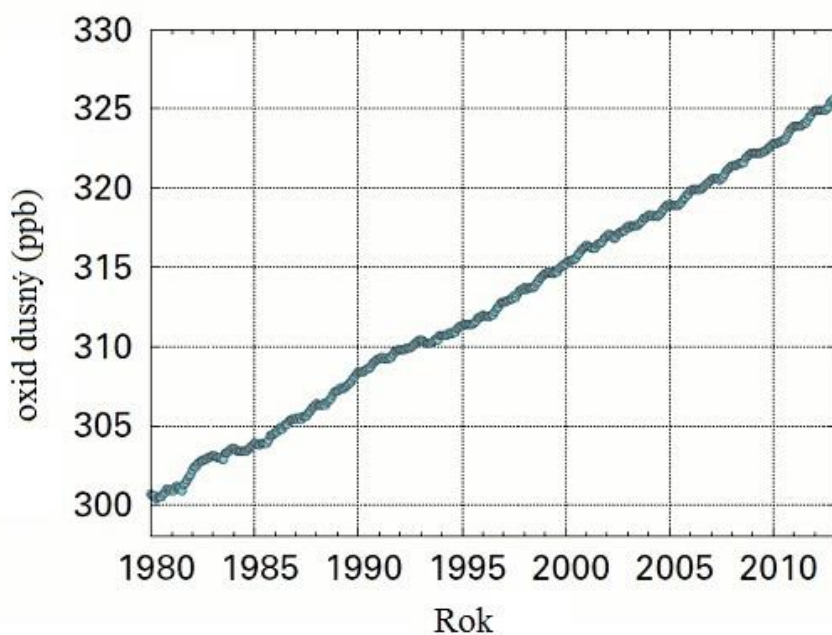
CO₂ je regulován z 40 % fotosyntézou rostlin a z 60 % fotosyntetickou fixací, jenž se uskutečňuje v oceánu. Uvolněním 2,123 miliard tun uhlíku do atmosféry se zvedne koncentrace oxidu uhličitého o 1ppm. Na přelomu tisíciletí bylo vyprodukováno 132 ppm CO₂ spalováním a 94 ppm obhospodařováním půdy. Z tohoto množství bylo pohlceno 58 ppm povrchovou vodou a 78 ppm vegetací na pevnině. Kvůli tomuto jevu se koncentrace CO₂ zvýšila z 280 ppm na 370 ppm, tedy o 90ppm. Z předložených výsledků je patrné, že člověk svou činností zvyšuje průměrnou teplotu atmosféry. [9] [13]

Měřicí metoda nejčastěji používaná pro zjištění koncentrace oxidu uhličitého je infračervená absorpční spektrometrie s případným využitím Fourierovy transformace.

K určení plynu se využívá elektrochemických analyzátorů. Nejrozšířenějším jsou vodivostní a termochemické senzory. Další měřicí metodou je plynová chromatografie.

2.3 Oxid dusný N_2O

Oxid dusný je bezbarvý nehořlavý plyn. Laicky je nazýván „rajský plyn“, pro své analgetické a anestetické účinky. Oxid dusný vzniká přirozenou cestou sopečnou aktivitou, požáry, uvolňování z oceánů a pralesů. Zdrojem N_2O jsou mikroorganismy ve vodě i hlíně, které vytvářejí humus. Člověk přispívá k uvolňování spalováním fosilních paliv, průmyslovou výrobou, hnojení půdy dusíkatými hnojivy a kácením lesů. N_2O pohlcuje infračervené záření. Oxid dusný je kvůli oxidaci ozónu považován za velkou hrozbu. Obsah oxidu dusného v atmosféře je nízký (0,319 ppm) ve srovnání s oxidem uhličitým (380 ppm), navzdory četnosti výskytu je jeho podíl na skleníkovém efektu 6,3 %. Potenciál globálního ohřevu je zhruba 310x vyšší než u CO_2 . Před 150 lety se koncentrace pohybovala okolo 0,27 ppm. Při ničení ozonové vrstvy reaguje N_2O s ozonem a vytváří tak NO a ozon degraduje na kyslík. Životnost N_2O je přibližně 130 let. Na Obr. 2-2 je zaznamenán vývoj oxidu dusného v atmosféře od roku 1980.



Obr. 2-2 Vývoj oxidu dusného v atmosféře od roku 1980

Vznik a proměna N_2O je v přírodě součástí koloběhu dusíku. Mezi hlavní antropogenní zdroje emisí oxidu dusného se řadí zemědělské činnosti, spalovací procesy v energetice a dopravě, výroba kyseliny dusičné a v neposlední řadě raketová a letecká technika. Obzvláště poslední jmenovaný zdroj emisí má velký dopad na ozonovou díru, protože se jedná o přímé emise ve vyšších vrstvách atmosféry. Při výrobě polovodičů může být kyslíčník dusný použit při depozitu chemických par oxynitridu křemíku a dále se využívá jako pro spalovací plamen ve spektrofotometrii. V zemědělsky zaměřených zemích se používá 0,58t dusíku ve formě hnojiva na hektar, minimálně 10 % z tohoto

množství uniká do atmosféry.[14]

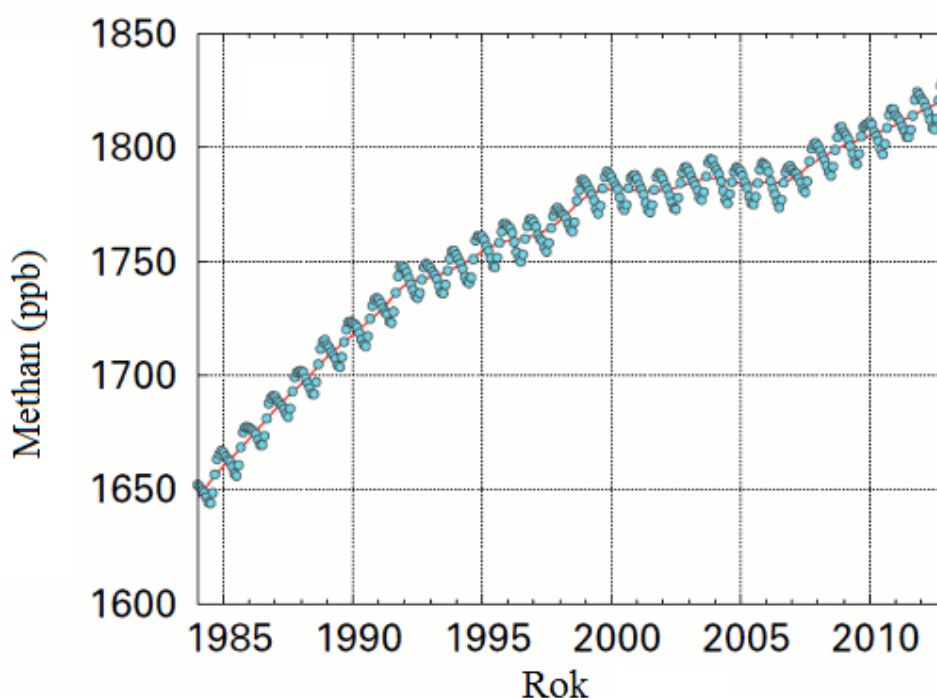
Emise N_2O je možné zjistit z přímého zaznamenání spotřeby plynu v chemickém a potravinářském průmyslu. Pokud je součástí plynu je možno zjistit N_2O koncentraci v daném plynu. Následně analyticky stanovit z vypouštěného objemu plynu emisi N_2O . Určit koncentraci oxidu dusného v ovzduší není jednoduché především kvůli jeho nereaktivnosti.[15]

2.4 Metan CH_4

Metan, též známý jako bahenní plyn, je nejjednodušší uhlovodík. Kromě plynného skupenství se může vyskytovat v kapalném podobě. Nejdůležitější vlastnosti metanu jsou výbušnost a absorpce infračerveného záření. Vznik metanu může probíhat třemi různými způsoby:

- rozklad organismů způsobený teplem,
- metabolickou činností mikroorganismů,
- syntézou anorganických sloučenin.

Antropogenní zdroje jsou výpary ze skládek a čističek, uniky z uhelných dolů, plynovodů a ropovodů. Mezi dynamicky rostoucí zdroje řadíme chov hospodářských zvířat, emise z těžby a zpracování fosilních paliv, pěstování rýže, spalování biomasy a výroba acetyleny, vodíku a kyanidu. Každý rok se v ovzduší objeví 600 milionů tun nového metanu. Mezivládní panel pro změnu klimatu (IPCC) tvrdí, že koncentrace metanu od průmyslové revoluce do roku 2014 vzrostla z 0,715 ppm na 1,831 ppm, což je zachyceno na Obr. 2-3.



Obr. 2-3 Vývoj koncentrace metanu od roku 1984 do roku 2014 [16]

Koncentrace CH_4 v atmosféře je menší než CO_2 . Metan má 21x větší teplotní potenciál než CO_2 . Na druhou stranu doba setrvání v atmosféře je jedna z nejkratších z palety skleníkových plynů a to 12 let. Na rozkladu stratosférického ozonu participují především organické sloučeniny s obsahem chloru, avšak svůj podíl má i metan. Za běžných podmínek je lehčí než vzduch, a tudíž se transportuje do vyšších vrstev atmosféry. Metan je zároveň nerozpustný ve vodě z toho důvodu jej nezastaví srážková činnost. Proto se metan považuje za globální nebezpečí. Z ovzduší se metan odstraňuje za pomoci oxidace s hydroxylovými radikály (OH) přeměnou na CO_2 ve spodních vrstvách atmosféry. Analogická oxidace ve vyšších vrstvách je pouze minoritní jev. Existují další dva způsoby zbavování se metanu z ovzduší:

- využití půdních mikroorganismů,
- reakce metanu s atomy chloru na mořské hladině.

Podíl obou metod na zbavování se CH_4 z atmosféry je odhadován mezi 5 až 7 % z celkového odstraňování metanu.

Nejčastější analytické způsoby zjištění metanu v ovzduší jsou Infračervená spektrometrie, plynová chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem, FID senzory v případech, kdy je přítomen pouze metan. Jsou známy i méně přesné metody, které se využívají pro terénní měření.

2.5 Ozon O_3

Ozon je nestabilní forma kyslíku. Tři atomy kyslíku tvoří molekulu ozonu. Ve stratosféře vzniká ozon působením UV záření. Záření rozbíjí vazby mezi molekulami kyslíku, následně volné atomy kyslíku reagují s O_2 a vytvářejí tak molekuly ozonu. Ozon má hustotu $1,65 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Rozkladem vzniká kyslík (O_2), který reaguje s vodními párami a utváří hydroxyly. Ozón se ve spodní části atmosféry rychle rozpadá a pro něj není možné skladovat. V plynném stavu se samovolně rozpadá na dvouatomovou molekulu kyslíku a jeden atom kyslíku, což vyjadřuje rovnice 2.2. Střední doba života při teplotě 20°C je 72 hodin.



A proto se měří koncentrace pouze v okolí očekávaného zdroje. Přibližně 10^{-6} – 10^{-5} objemovými procenty je zastoupen v atmosféře. Z toho 80–90 % se nachází v horních částech atmosféry ve výšce nad 25 km. Zde vzniká působením ultrafialového záření. Zbýlých 10–20 % se nalézá ve výškách 10 km od povrchu Země, kde se vytváří působením oxidů dusíku (NO_x). V přízemních vrstvách atmosféry se koncentrace O_3 pohybuje 0,02 až 0,06 ppm podle lokality měření. [13]

Vznik ozonu v přírodě je způsoben fotochemickými procesy, vlivem slunečního záření anebo při samovolném elektrickém výboji.

U ozonu se projevuje extrémní absorpce v oblasti ultrafialového spektra, dokonce silnější než jakýkoli kov. Pohlcuje vlnové délky okolo 250 nm, jenž odpovídá slunečnímu záření. Tudíž i nízká koncentrace ve stratosféře stačí pohltnout většinu slunečního UV záření. A díky tomuto jevu ochrání živou přírodu před UV zářením přicházejícím ze

Slunce, především mezi vlnovými délkami 320 a 240 nm. Množství O_3 se udává v Dobsonových jednotkách. Jedna jednotka je $2,69 \times 10^{20}$ ozonových molekul na metr čtvereční. [7]

2.6 Chlor-fluorované uhlovodíky (CFC)

Jedná se o sloučeniny uhlíku (C), chloru (CL) a fluoru (F) eventuálně s dalšími halogenními prvky. Vznikají především substitucí atomů vodíku v molekule uhlovodíku atomy chloru nebo fluoru. Freony se označují převážně sloučeniny odvozené od etanu a metanu. CFC jsou za normálních podmínek v plynném nebo kapalném inertní látky bez barvy. Pro špatnou rozpustitelnost ve vodě se začaly označovat za „tvrdé freony“. CFC jsou uměle vytvořené látky, v přírodě nikde nevznikají. Byly vyvinuty ve 30. letech minulého století. Původně byly vyvinuty se záměrem nahradit amoniak a oxid siřičitý. V současné době je nahrazují tzv. „měkké freony“ (hydrochlorofluoruhlovodíky), ty budou již nahrazeny fluorovanými uhlovodíky (HFC).

V minulém století byly vyráběny do chladících zařízení, obalů a matrací, izolací budov, rozpouštědel, aerosoly a tlakové plyny v kosmetickém průmyslu. V osmdesátých letech byl objeven nežádoucí dopad freonů na ozonovou vrstvu. Zastavení jejich produkce přinesl Montrealský protokol. Vznik CFC je stále možný. Využíváním anebo neekologickým zneškodněním stávajících produktů, ve kterých jsou obsaženy. [11]

Chlorofluoruhlovodíky vykazují vlastnosti skleníkových plynů a zároveň látek narušujících ozonovou vrstvu Země. Intenzivně absorbují dlouhovlnné záření v oblasti atmosférického okna. Ostatní skleníkové plyny v tomto rozsahu neabsorbují. V malých koncentracích působí efektně, nelze je tedy zanedbat navzdory jejich nepatrnému množství. Schopnost absorbovat unikající infračervené záření zemského povrchu je ve srovnání s oxidem uhličitým 5000–10000 x vyšší. Koncentrace plynů v atmosféře nebyla nikdy vysoká. Proto nejsou považovány za takové riziko jako CO_2 . Významnější vlastností CFC je rozklad stratosférického ozonu. Problém je to především z důvodu doby života v atmosféře. V Tabulka 2. jsou uvedeny jednotlivé chlorofluoruhlovodíky a jejich životnost. Z tabulky vyplývá, že již stávající emise CFC budou narušovat ozonovou vrstvu ještě dlouhou dobu. Emise freonů se rozkládají rovnoměrně po celé atmosféře do výšky až 60 km. V okrajových oblastech jsou ředěny troposférickými proudy.

Tabulka 2 Doba života chlorofluoruhlovodíků v atmosféře

Chlorofluoruhlovodík	Doba života v atmosféře [roky]
CFC-11	60
CFC-12	195
CFC-113	101
CFC-114	236
CFC-115	522

Používání chlorofluoruhlovodíků je zakázané. Proto měření emisí bude spíše preventivní. Lze CFC měřit plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu, IR spektrometrií anebo hmotnostním spektrometrem

2.7 Aerosoly

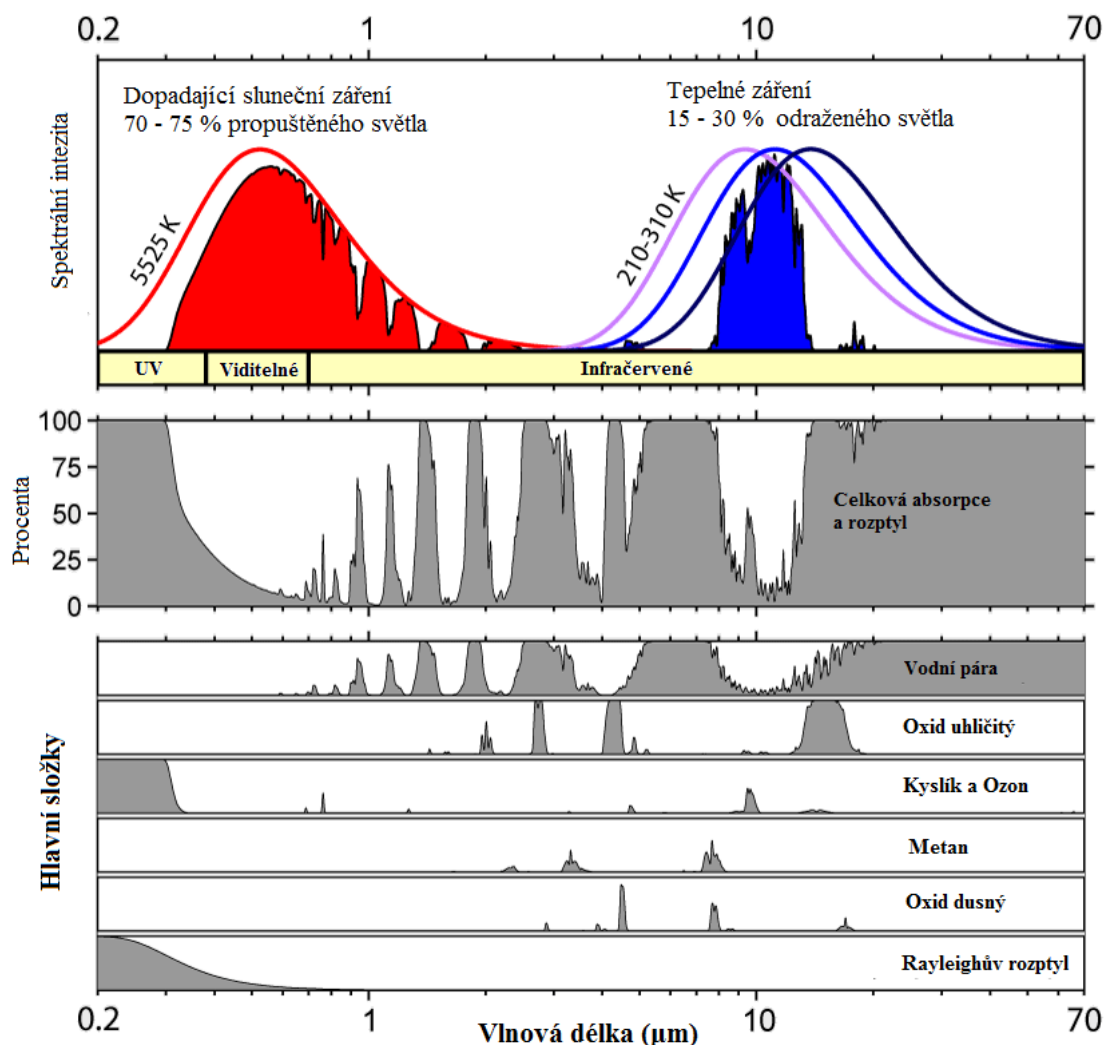
Aerosoly jsou částice v kapalném nebo pevném skupenství rozptýlené ve vzduchu. Rozměry částic se pohybují v rozmezí pěti řádů 10^{-2} až 10^{-8} cm³. Napomáhají tvorbě oblačnosti, srážek a dispersi slunečního záření. Příspěvkem k těmto atmosférickým dějům se podílejí na tvorbě klimatu. Aerosoly ochotně absorbují toxické nebo rakovinotvorné látky. A právě kvůli této vlastnosti se do vzdálených okolí rozptylují škodlivé látky, ať už přímo absorbované aerosoly nebo jejich chemickou reakcí. Vznikají nejen lidskou činností v chemickém průmyslu navíc sopečnou činností nebo lesními požáry.

Právě kvůli dýchacím potížím se zjistilo, že způsobují také kyselé deště. Aby se zamezilo šíření aerosolů, začaly se odsiřovat elektrárny, pro automobily byl zkonstruován katalyzátor. K redukci aerosolů v atmosféře došlo poměrně rychle, protože aerosoly spadnou s deštěm na zem. Životnost v atmosféře je 2 až 3 roky. Po zavedení omezujících opatření se jejich koncentrace vrací do původního stavu před 60 lety.

Kvůli ochlazujícímu efektu aerosolů vznikly teorie o přísunu většího množství do atmosféry. Aerosoly ovšem škodí jak lidem, tak živým organismům na planetě, a proto tyto nápady nejsou příliš reálné.

2.8 Absorpční interval

Na Obr. 2-4 Záření přenesené atmosférou je znázorněn přenesený jak odrazem od Země, tak Sluncem emitující elektromagnetické záření, které sleduje spektrum černého tělesa. Toto spektrum můžeme sestavit na základě teplot černého tělesa. Emisní vrcholy na Slunci korespondují s teplotou 5500 K. Emise ze Země se odlišují změnami teplot v různých místech a nadmořských výškách. Vždy se emisní vrcholy nalézají v infračervené oblasti. Na Obr. 2-4 je názorně zaznačeno absorpční pásmo zemské atmosféry jak pro dopadající paprsky slunečního světla, tak pro tepelně odražené záření. Dále ve spodní části jsou zobrazeny hlavní složky skleníkového efektu a Rayleighův rozptyl. [17]



Obr. 2-4 Záření přenesené atmosférou [17]

Poloha a počet absorpčních pásů jsou určeny chemickými vlastnostmi plynů přítomných v atmosféře. Z obrázku je patrné, že nejvýznamnější podíl na skleníkovém efektu má vodní pára následovaná oxidem uhličitým a dalšími skleníkovými plyny. Kolektiv těchto plynů a Rayleighův rozptyl zachytí a znovu distribuují 25–30 % energie slunečního světla procházejícího atmosférou. Naproti tomu skleníkové plyny zachytí 70–85 % tepelné energie sálající ze zemského povrchu.

Takovýto model absorpce je zjednodušený a opírá se o kalkulace pro výpočet absorpčního spektra. Je počítáno pouze s přímým vertikálním přenosem v ovzduší a s průměrnou denní koncentrací plynů. Pro záření vstupující do atmosféry šikmo se zvětší absorpce, protože by procházelo více plyny. Celkový rozptyl a absorpční křivka obsahují pouze složky uvedené ve spodní části. Tyto složky představují naprostou většinu absorpce, která přispívá ke skleníkovému efektu. Některé minoritní příspěvky byly zanedbány, jako jsou oxid uhelnatý, oxid dusný a chlor-fluorované uhlovodíky. Také byly vynechány rozptyl kvůli aerosolům a jiným zdrojům kromě Rayleighova rozptylu.

3 MĚŘÍCÍ METODY

Koncentrace plynů v atmosféře se uvádí podle počtu částic na milion neboli ppm někdy se uvádí na miliardu ppb. Parts per million (ppm) si lze představit jeden centimetr krychlový plynu v jednom metru krychlového vzduchu.

3.1 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektroskopie je analýza infračerveného světla interakci s molekulou. Analýza může probíhat třemi způsoby na základě měření absorpce, emise a odraz. Ve všech třech případech se měří absorbované infračervené záření odlišných vlnových délek v rozsahu 0,78–1000 mm. Rozsah se rozděluje na tři oblasti blízkou, střední a vzdálenou infračervenou oblast. Hlavní použití této techniky je v organické a anorganické chemie. Používá se lékárnami ke stanovení funkčních skupin v molekulách. IR spektroskopie měří vibrace atomů, a na základě toho, zda je možné určit funkční skupiny. Obecně platí, že silnější vazby a lehké atomy bude vibrovat při vysoké frekvenci.

Jak již bylo zmíněno, podstata metody tkví v absorpci infračerveného světla při průchodu vzorkem. Při průchodu dochází ke změnám energetických stavů molekul v závislosti na dipólovém momentu molekuly. Výstupem infračervené spektrum je závislost propuštěného vzorku světla na vlnové délce. Propustnost světla lze označit za poměr mezi intenzitami prošlého a původního záření pocházejícího ze zdroje. Infračervené světlo nevytváří elektronické přechody v molekule, ale obsahuje dostatek energie k interakci s jinými molekulami, které způsobí změny vibrace a rotace. Například molekula může absorbovat energii z dopadajícího a výsledkem je rychlejší rotace nebo výraznější vibrací. Možné jsou rotace kolem osy symetrie pro danou molekulu nebo na některou ze dvou kolmých os. Vibrace mohou být ve formě: ohýbání, asymetrické a symetrické roztahování, kroucení, houpání a stříhání. [7]

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

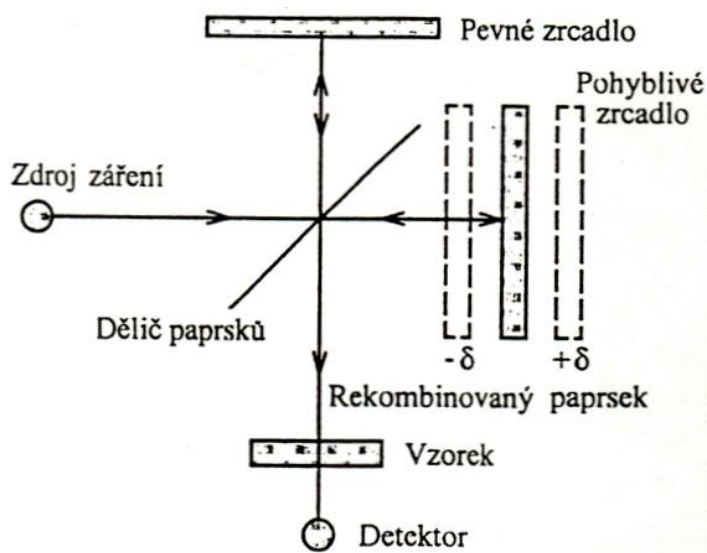
U disperzní infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací se výstupní signál interferometru převede Fourierovou transformací na infračervené spektrum. Základem spektrometru je využití principu Michelsonova interferometru, jehož hlavní součásti jsou dělič paprsků, pohyblivé a pevné zrcadlo. Na Obr. 3-1 je znázorněn princip tohoto zrcadla.

Ze zdroje záření je vyslán paprsek světla, který dopadá pod úhlem 45° na děličku paprsků. Děličkou projde z poloviny paprsek směrem k pohyblivému zrcadlu a druhá polovina paprsku je nasměrována na pevné zrcadlo. Od obou rovinných zrcadel se paprsky světla odrazí zpět do děličky paprsků. Zpětně odražené paprsky na děličce společně rekombinují, a to buď konstruktivně anebo destruktivně. Ke konstruktivní interferenci dochází v případě, že dráhový rozdíl odražených paprsků celistvých násobek vlnové délky procházejícího světla

$$\text{rozdíl} = n\lambda \quad (3.1).$$

Pokud nedojde ke splnění této podmínky, paprsek interferuje destruktivně.

V takovém případě dochází k redukci intenzity. Rekombinovaný paprsek je odražen do kyvetového prostoru se vzorkem a následně projde do detektoru. Rychlost pohybu zrcadla je přizpůsobena pohybu detektoru v rozmezí $-\delta$ až $+\delta$. Zaznamenaný průchod interferogramem obsahuje všechny spektrální informace. Z jednoho pohybu zrcadla je získán jeden interferogram. Který se převádí Fourierovou transformací z časového záznamu na frekvenční nebo vlnové spektrum. Zpracování signálu, řízení přístroje a samotná transformace jsou provedeny výpočetní technikou.[18][19]

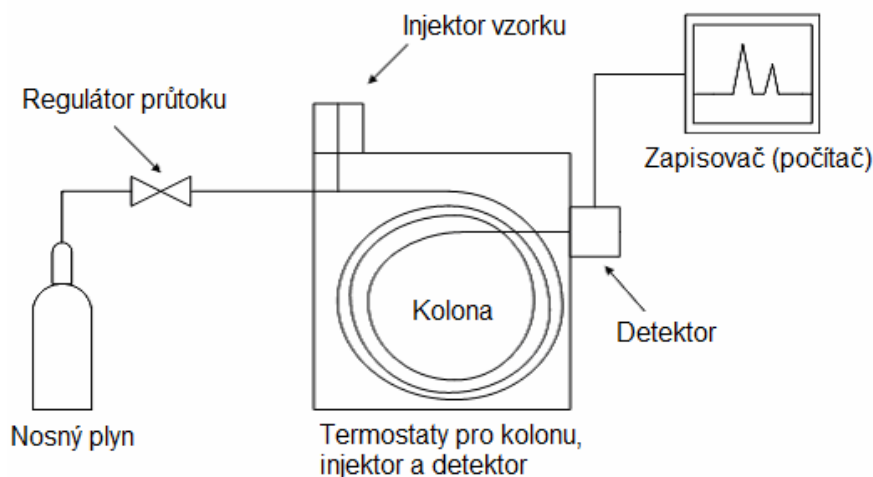


Obr. 3-1 Michelsonův interferometr

FTIR spektrometry mají celou řadu výhod. Patří mezi ně vysoká světelnost, velké rozlišovací schopnosti, možnost měření v širokém vlnočtovém rozsahu a velká rychlost záznamu. Pro zlepšení poměru signálu k šumu se ve FTIR spektrometrech hromadí vícenásobné záznamy.

3.2 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je metoda separování různých složek vzorku a lze separovat skupenství plynná, kapalná i pevná s bodem varu do cca 400°C. Metoda se skládá ze dvou fází pohyblivé (mobilní) a nepohyblivé (stacionární). U plynové chromatografie je pohyblivou fází nazýván nosný plyn. Nepohyblivá fáze se nachází v chromatografické koloně. Nepohyblivá fáze u náplňových kolon může být pevná látka nebo kapalina s vysokým bodem varu nanesená na vnitřní stěnu křemenné kapiláry. Obr. 3-2 znázorňuje schématické uspořádání plynového chromatografu. [20]



Obr. 3-2 Zjednodušené schéma plynové chromatografu

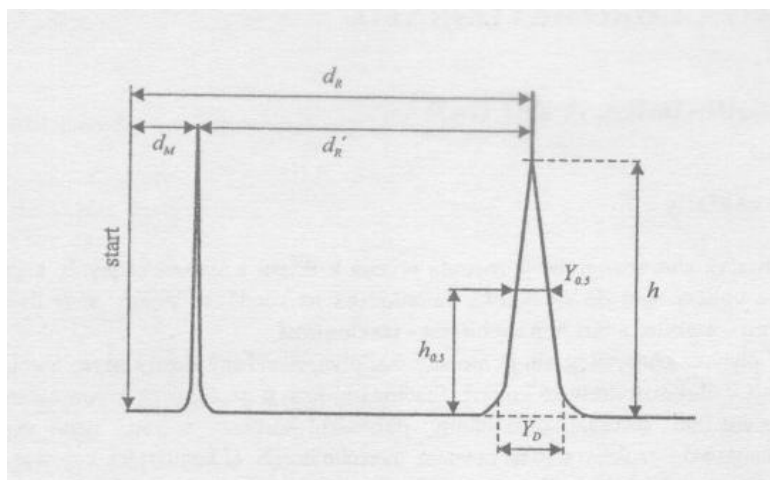
K separaci látek dochází následujícím způsobem. Ve stacionární fázi v koloně neustále proudí nosný plyn. Vzorek se zanesе nástřikem do vyhříváné komory. Zde dojde k odpaření a ve formě par. Následně je vzorek uchvácen nosným plynem a veden dále do kolony. Na začátku kolny ve stacionární fázi se složky vzorku sorbují a na konci kolny čerstvým nosným plynem se uvolňují. Nosný plyn neustále nese složky vzorku kolonou, ve které se nepřetržitě opakují separační procesy. Každá složka ze vzorku je nesena jinou rychlostí v závislosti na distribuční konstantě

$$K_D = \frac{c_s}{c_m} . \quad (3.2)$$

Kde C_s a C_m jsou koncentrace složky ve stacionárním a v mobilní fázi. Jednotlivé složky vychází z kolony v pořadí rostoucích hodnot distribuční konstanty. Dále pokračují do detektoru, který detekuje okamžitou koncentraci separovaných látek v nosném plyn. Signál z detektoru se neustále registruje. Teplota detektoru je vyšší než teplota plynů vycházejících z kolony. Tímto způsobem se zabrání kondenzaci vzorku na stěnách detektoru. V plynové chromatografii se užívá několik typů detektorů:

- Tepelně vodivostní detektor (TCD)
- Plamenově ionizační detektor (FID)
- Detektor elektronového záchytu (ECD)
- Hmotnostně spektrometrický detektor (MS)

Výsledný graf závislosti signálu na čase se nazývá chromatogram. Tato chromatografická technika se nazývá eluční. Separuje-li se všech n -složek daného vzorku, obsahuje chromatogram n křivek. Každá křivka má pík a podle jeho polohy lze rozeznat jednotlivé složky. Plocha píku je úměrná množství látky ve vzorku. Chromatogram má na ose x čas a na ose y odezvu detektoru. Jednotlivé píky mají tvar Gaussovi křivky a jsou popsány třemi parametry: retenční vzdálenost d_R , výškou píku h a šířkou píku Y_d nebo měřeno od poloviny výšky píku $Y_{0.5}$ jak je znázorněno na Obr. 3-3.[20]



Obr. 3-3 Retenční parametry u plynové chromatografie

Čím je pík v chromatogramu užší, tím je vyšší účinnost chromatografické kolony. Mírou účinnosti kolony je počet teoretických pater n . Hlavní výhody této metody je jednoduchá a rychle provedená analýza, účinná separace a malé množství vzorku.

3.2.1 FID detektory

Nejrozšířenější detektory využívané u plynové chromatografie je plamenově ionizační detektor (FID). Detektor je schopný detekovat téměř všechny organické látky v širokém rozmezí koncentrace. Měření je zaměřeno na změnu vodivosti, která je zapříčiněna přidanou organickou látkou. Detektor je tvořen hořákem, do kterého je zaveden výstup z kolony, přidaný inertní plyn většinou dusík a vodík. Tyto plyny se smísí před vstupem do trysky hořáku. Jako detektor slouží dvě elektrody, na kterých je stejnosměrné napětí. Pokud je do plamene zaveden pouze nosný plyn, vytváří se v plamenu pouze drobné množství iontů a ty detektor udává malý konstantní proudový signál. Pokud je na detektor přivedena látka spalitelná ve vodíkovém plamenu, vznikají elektrony, které zvýší vodivost plamene a tím se zvýší ionizační proud. Odezva detektoru je přímo úměrná koncentraci určované látky.

3.3 Elektrochemické analyzátory

Elektrochemických principů k určení plynů se nejčastěji využívá u přenosných zařízení. Tyto senzory se rozdělují do následujících kategorií:

- Membránové senzory (solidstate senzory)
- Senzory založené na změně elektrické vodivosti (metaloxydové senzory a chemirezistory)
- Senzory založené na změnách teplot (pelistory a pyroelektrické senzory)
- Senzory hmotnosti (křemenné mikrováhy a senzory s povrchovou akustickou

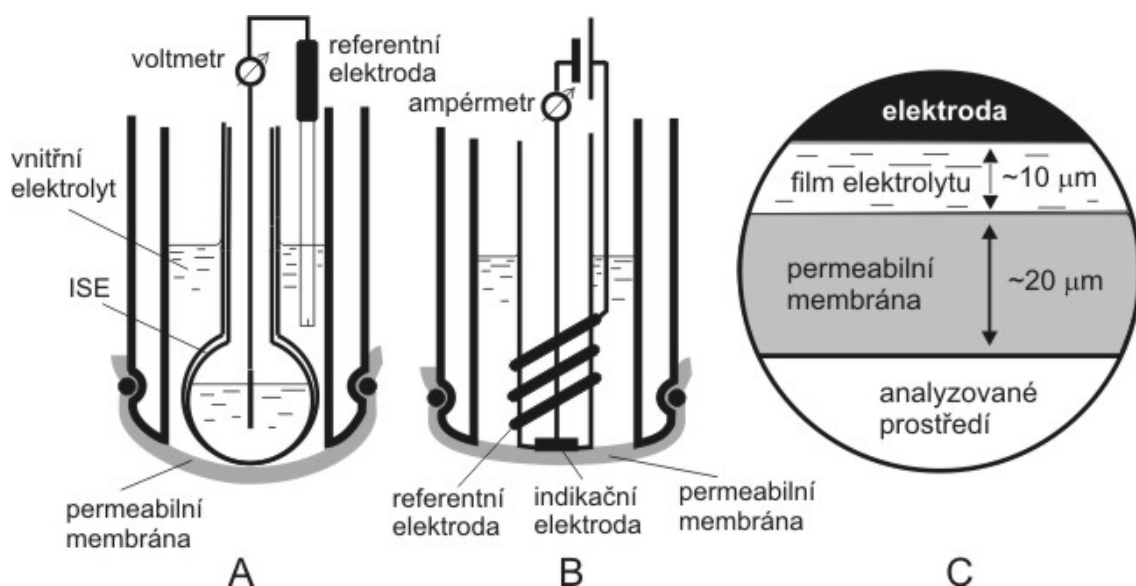
vlnou)

- Senzory pozorující změnu optických vlastností

Uvedený přehled senzorů obsahuje pouze základní principy a druhý senzorů pro detekci plyných látek. [21]

3.3.1 Membránové senzory s kapalným elektrolytem

Membránové senzory s kapalným elektrolytem se rozdělují na potenciometrické a ampérometrické membránové senzory. Konstrukce obou zařízení vykazuje jisté podobnosti, jak je naznačeno na Obr. 3-4. Například indikační elektrody jsou přitištěny k polopropustné membráně. Tímto způsobem se vytvoří mezi membránou a aktivním povrchem film z elektrolytu. Zajistí se tak pouze přísun plyných látek k elektrodě. Tyto plynné složky pronikají membránou a následně dojde k jejich rozpuštění ve filmu elektrolytu.



Obr. 3-4 Schéma potenciometrického (A) a ampérometrického (B) membránového senzoru plyných látek a struktura těchto senzorů v blízkosti indikační elektrody (C) [22]

3.3.2 Senzory založené na změně elektrické vodivosti

Senzory založené na měření elektrické vodivosti jsou typicky metal oxidové senzory. Některé senzory kovů mají podobné vlastnosti jako polovodiče, dokáží absorbovat a redukovat kyslík. Reakce probíhá při vyšších teplotách. Aktivní vrstva je ochuzena o redukční kyslík a tím stoupá povrchový odpor na aktivní vrstvě.

Senzory jsou konstruovány ve válcovité struktuře. Aktivní materiál je ve formě válce a vně je vyhřívací kovové vlákno. Tyto trubičkové senzory se nazývají TGS (Tagushi Gas Sensors). Oxidy jsou často dotovány příměsemi ke zvednutí počtu elektronů a tím i citlivosti elektrody. Citlivost lze zvětšit i zmenšením velikosti aktivních zrn polovodiče.

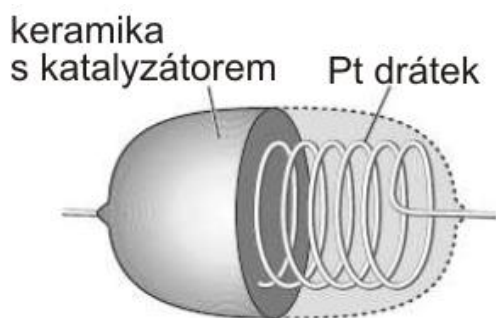
Další senzory založené na změně elektrické vodivosti jsou chemirezistory. Zde je aktivní materiál nanesen ve formě tenkého filmu na dvojici vodivostních elektrod

nejčastěji interdigitálního typu. Jakožto aktivní vrstvu lze použít i polovodivé oxidy nebo vodivé a polovodivé polymery. Díky velikosti a kompatibilitě přímo s elektronickými prvky se hojně v senzorech využívá chemirezistorů zejména při detekci tzv. elektronických nosů. Tyto systémy slouží k rozpoznání charakteru plynného prostředí. Využívají se k detekci celku nikoli jednotlivých plynných složek. Elektronické nosy se v praxi kalibrují na různá prostředí a učí se rozpoznávat jednotlivá prostředí analogicky jako biologický nos. Tato technologie nachází uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti.[22]

3.3.3 Senzory založené na změnách teplot

Často jsou chemické reakce doprovázeny změnou tepla. Lze toho efektu využít a stanovit plynnou látku při reakci s aktivní vrstvou senzoru.

První skupinou těchto detektorů jsou pelistory, určují hořlavost jednotlivých plynů. Vybrané kovy a oxidy kovů mají katalitické účinky a tím zajistí vzplanutí i za nízkých teplot. Tyto senzory se nazývají také katalytické. Při hoření plynných komponent se vzniká různé teplo. Tento rozdíl teplot měří detektor. Jako detektor katalytického spalování se používá platinový drát. Odpor platiny se mění skoro lineárně a s teplotou v rozmezí 500 až 1000 °C a platina má také dobré katalytické vlastnosti. Při takto vysoké pracovní teplotě se může platinový drátek odpařovat a tím vzniká drift na výstupním signálu. Proto se v praxi využívá překrytí platiny oxidem kovu s keramickými vlastnostmi. Ochranná keramika je tvarována do kuliček nebo válečků o průměru 1 mm. Konstruktivní uspořádání je zobrazeno na Obr. 3-5. Keramika dostatečně ochrání platinový drátek, aby si uchoval své vlastní. Čím tenčí platinový drátek tím vyšší citlivost detektoru. [22]

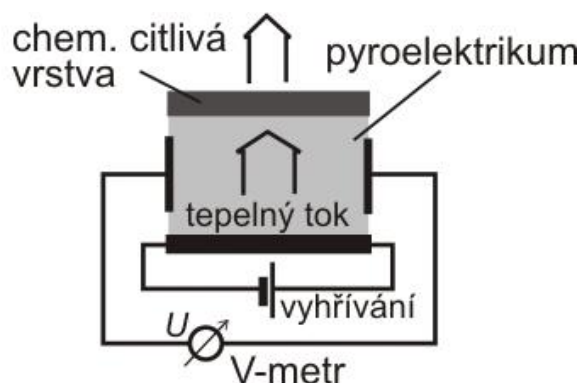


Obr. 3-5 Schematické uspořádání pelistoru

Princip měření spočívá ve wheatstonově můstku složené ze dvou pelistorů z toho jeden má keramickou vrstvu s katalyzátorem a druhý nikoli. Následně se oba signály porovnávají mezi sebou. Používají se především pro detekci hořlavých plynů a par jejich koncentrace se blíží dolní mezi výbušnosti.

Další skupina senzorů reagující na změnu teploty jsou pyroelektrické senzory. Využívá se vzniku pyroelektrického napětí při změně tepelného toku materiálem. Využívá se vrstvené struktury, kdy na jedné straně je elektrické vyhřívání a straně druhé je chemický filtr jenž slouží k samotnému měření, jenž je znázorňuje na Obr. 3-6. V případě, že není přítomna v analyzovaném prostředí žádná látka, je tepelný tok

konstantní. Pokud dojde ke kontaktu aktivní citlivé vrstvy s analyzovanou látkou, dojde k tepelné změně chemické citlivostní vrstvy a tím vznikne pyroelektrické napětí. Tyto detektory se používají nejen pro identifikaci plyných látek, dokonce jsou schopny detekovat infračervené záření. K tomuto účelu se využívá nedisperzní infračervený detektor (NDIR).



Obr. 3-6 Schéma pyroelektrického senzoru

4 POROVNÁNÍ SENZORŮ

Tato část se zabývá porovnáváním různých variant senzorů, které slouží k měření skleníkových plynů. Porovnává senzory k měření oxidu uhličitého, metanu a ozonu.

4.1 Senzory CO₂

Senzory oxidu uhličitého nejčastěji založeny na principu elektrochemického analyzátoru anebo na nedisperzní infračervené spektrometrii (NDIR). Senzory se využívají za účelem měření kvality vzduchu a při mnoha průmyslových procesech. Chemické senzory mají citlivostní vrstvu na bázi polymeru nebo hetero silikonu. Jejich hlavní výhodou je malá spotřeba, která je závislá od plochy aktivní vrstvy. Výhodou chemických senzorů jsou jejich malé rozměry. Nevýhodou oproti NDIR je nízká životnost.

4.1.1 K-30

Senzor K-30 snímá koncentraci CO₂ na principu NDIR. Jedná se o bezúdržbové zařízení s rozměry 51 x 57 x 14 mm, tudíž velmi vhodné pro přenosné zařízení. Díky principu měření poskytuje značnou přesnost v širokém rozsahu hodnot. K-30 má dva výstupy digitální a dva výstupy analogové. Toto analogově digitální řešení výstupů umožňuje využít senzor v libovolném designovém provedení. K-30 obsahuje funkci ABC (Automatic Background Calibration) což je automatická kalibrace v průběhu měření. Další specifikace lze nalézt v Tabulka 3.

4.1.2 MG811

Senzor MG811 je nejlacinější variantou porovnávaných senzorů CO₂. Funguje na chemicko elektrickém principu. Požadavek na neustále vyhřívání se projeví ve spotřebě zařízení. Při nižších koncentracích (<1000 ppm) je aktivní vrstva citlivá především na CO₂ a v nízké míře na alkohol a CO. Napájení zajišťující ohřev se pohybuje v rozmezí 7,5 V až 14 V a napájení pro samotné měření je 6 V. Rozměrově se jedná o válcovitý senzor s výškou 23 mm a šířkou 20 mm. Vybrané vlastnosti jsou porovnány v Tabulka 3.

4.1.3 T6603-5

Telarie 6603 ze série Safeaire Plus je modul sloužící k měření CO₂ za pomoci NDIR. Zařízení využívá 5 V vstupního napětí. Výstup je možné číst dvěma způsoby buď za pomoci UART nebo PWM. Pět výstupních pinů zajišťuje zvolenou komunikaci. Zařízení má rozměry 65 x 60 x 13 mm. T6603-5 se kalibruje samostatně díky funkci ABC (Automatic Background Calibration). Výrobce udává naprosto přesné nastavení do tří týdnů, pokud bude senzor alespoň třikrát vystaven referenční hodnotě 400 ppm. Další vybrané vlastnosti jsou uvedeny v Tabulka 3.

4.1.4 CO2-D1

Senzor CO2-D1 je vyráběn firmou Alphasense a liší se od ostatních senzorů svým extrémně nízkým napájením. Spotřeba energie má být 30 μ A při 6 měsíčním nepřetržitém používání. Senzor funguje na bázi iontově selektivní elektrody. Systém tří elektrod referenční, indikační a iontově selektivní. V praxi jsou rozšířené především jako potenciometrické elektrody. Měření nepotřebuje přehřev. Tento senzor je ideální pro kontinuální měření. CO2-D1 je válcovitého tvaru s průměrem 14,5 mm a výškou 8,3 mm. Tabulka 3 uvádí další vybrané vlastnosti.

4.1.5 MH-Z16

Senzor MH-Z16 k měření CO₂ využívá NDIR. Nepotřebuje tedy topný element. Pracovní napětí je 4,5 V až 5,5 V. Stabilní spotřeba i při měření vyšších koncentrací (>1000 ppm) oxidu uhličitého. MH-Z16 má dva způsoby komunikace UART anebo PWM. Senzor je odolný vůči vodním párá. Oproti předchozím dvou zařízením není vybaven funkcí ABC, a proto se musí kalibrovat. Stačí pouze si zajistit čistý vzduch a zvolit tlačítko „CALI“. Senzor má tvar válce s délkou 97 mm a průměrem 15,5 mm. Tabulka 3 srovnává další parametry.

Tabulka 3 slouží pro porovnání pěti senzorů měřících CO₂. Všechny senzory byly vybírány pro svou vhodnost do přenosného zařízení a nižší cenu. Na trhu je více senzorů v podobné cenové kategorii. Z tabulky vyplývá, že senzory založené na NDIR jsou přesnější než senzory elektrochemické. Ovšem rozměrově jsou NDIR objemnější v porovnání s MG811. CO2-D1 je prostorově náročný díky své unikátní metodě měření. NDIR mají podobné spotřeby relativně „nízké“ v porovnání s MG811. V Tabulka 3 se vyskytuje značka –, která znamená neuvedeno v katalogovém listu.

Tabulka 3 Porovnání senzorů CO₂ a vybraných parametrů

Název CO ₂ senzoru	přesnost	výkon [mW]	rychlost odezvy [s]	rozsah [ppm]	přehřev [min]	princip měření	cena [Kč]
k30	± 20 ppm ± 1 %	200–560	20	0–10000	<1.5	NDIR	2100
MG811	-	1200	18	400–10000	<2	Chem.	1400
T6603-5	± 20 ppm ± 1 %	300	180	400–2000	<15	NDIR	1800
CO2-D1	± 5 %	-	120–240	100–5000	-	Chem.	2700
MH-Z16	± 50 ppm ± 5 %	370–460	30	0–5000	<3	NDIR	1700

4.2 Senzory CH₄

Tato kapitola se věnuje několika vybraným senzorům měřícím metan. Jako v předchozí kapitole jedná se o čidla na principu elektrochemické reakce a nedisperzivní infračervené spektrometrie (NDIR). Trh nabízí daleko větší výběr senzorů než jsou zde uvedeny. Vybrané senzory slouží pro porovnání parametrů.

4.2.1 TDS0065

Jedná se o čidlo od firmy Dynament pracující na principu NDIR. Válcovitý senzor umí měřit nejen metan, ale i propan a oxid uhličitý. Přesnost měření metanu v rozsahu 0 až 5 % je 0,01 % v rozsahu 5 až 100 % je přesnost 0,1 %. Díky takto vysoké přesnosti je cena čidla značně vysoká. Měření oxidu uhličitého se rozděluje na několik pět rozsahů s tím, že nejpresnější je 0 až 1 % a nejméně přesný je 0 až 5 %. Výstupní signál je digitální a lze připojit UART komunikaci. Senzor obsahuje Flash paměť pro aktualizaci konfigurace. Společnost vytvořila i nástupce čidla, které při 5 V odebírá pouze 15 mA.

4.2.2 MQ-4

MQ-4 je nejlacinější varianta měření metanu na trhu. Cena je tak nízká především, protože zařízení funguje na elektrochemickém principu a aktivní vrstva nedetekuje pouze metan. Od ostatních čidel se zároveň liší značnou proměnlivostí odporu aktivní vrstvy v závislosti na teplotě a vlhkosti. Vyžaduje ohřev při měření. Ohřevem se zdvojnásobí spotřeba ve srovnání s dalšími senzory. Senzor je ve tvaru válce o průměru 19 mm a výšce 20 mm.

4.2.3 2112BM4-V

Senzor 2112BM4-V je senzor sloužící k měření CH₄ za pomoci NDIR s analogovým výstupem. Senzor umožňuje měřit metan a propan v rozsahu 0 až 100 % a oxid uhličitý je možno měřit v rozsahu 0 až 5000 ppm. Vysoká teplotní a vlhkostní stabilita. Firma Sixth Sense nabízí senzor ve čtyřech různých velikostech. Robustní senzor válcovitého tvaru je dobře chráněn před otřesy. 2112BM4-V rychle reaguje na změny koncentrace.

4.2.4 MP-4

Senzor MP-4 je senzor fungující na principu elektrochemickém. Katalogový list udává přesnost na metan 2 %, ale zároveň aktivní vrstva je citlivá na dalších pět plynů. Značná ovlivnitelnost teplotou a vlhkostí oproti NDIR.

4.2.5 MH 440D

Senzor MH 440D je senzor pracující na principu NDIR. Výhodou je netečnost k jiným kyslíčnickům. Ve zpracování signálu je již zahrnuta teplotní kompenzace, což jej činí vhodnou variantou pro přenosná, a především venkovní zařízení. Jedná se o nejpřesnější z vybraných senzorů.

Tabulka 4 Porovnání vlastností senzorů měřících CH₄

Název senzoru měřícího CH ₄	přesnost	výkon [mW]	rychlost odezvy [s]	rozsah [ppb]	Předehřev [min]	princip měření	Cena [Kč]
TDS0065	± 2 %	400	30	0–100 %	1.5	NDIR	16 600
MQ-4	± 5 %	<950	120	200 - 10 000	48 h	Chem.	150
2112BM4-V	± 2 %	200–440	30	0–100 %	1	NDIR	
MP-4	± 2 %	<350	120	300 - 10 000	48 h	Chem.	2 400
MH 440D	± 1 %	260–470	60	0–100 %	3	NDIR	11 000

4.3 Senzory NO₂

V této kapitole jako v předchozích dvou se porovnává několik vybraných senzorů. Hlavními kritérii pro výběr senzoru byli zvoleny dostupnost a cena. Porovnání jednotlivých vlastností senzorů měřících oxid dusičitý je uvedeno v ta. Pro přenosná zařízení opět platí nejčastější metody detekce na základě chemické reakce citlivostní vrstvy. Tento přehled slouží pro porovnání dostupných senzorů na trhu.

4.3.1 No 2 2E+

Tento senzor od firmy Euro Gas má tvar válce o velikosti 16mm a pouze dva piny. Jeho předností je vysoká přesnost s měnící se teplotou. Teplotní stabilita ho předurčuje jako vhodné čidlo na hlídání koncentrace ve venkovních prostorech např. hustě osídlených městských oblastech. Jednou z dalších výhod je již předběžná kalibrace. Nevýhodou čidla je citlivost na jiné plyny CO, SO₂, NO, H₂ atd.

4.3.2 Aeroqual NO₂

Je unikátní senzor od firmy Gas sensing především svojí přesností a neustálou cirkulací vzduchu zajištěnou malým zabudovaným větráčkem. Válcovitým tělem a poměrně strohými informacemi ohledně elektrických vlastností si firma zajišťuje zakoupení zpracovávací sondy. Značnou nevýhodou je velmi malý rozsah měřených hodnot.

4.3.3 NO2 AE

NO2 AE senzor má tvar válce a tři piny. Tento senzor má nadstandardně široký rozsah. Při vystavení 1000 ppm po dobu 10 min výrobce zaručuje nepoškození senzoru. Vysoká linearita do 200 ppm koncentrace oxidu dusičitého.

4.3.4 MiCS 2677

MiCS 2677 je jediný SMD mezi vybranými senzory. Senzor byl vybrán pro svojí nízkou cenu a spotřebu. Výrobce uvádí citlivost aktivní vrstvy na měřený plyn a vodík s oxid dusný. Senzor bude podrobněji rozebrán v kapitole o konstrukci zařízení.

Tabulka 5 Přehled vlastností senzorů měřících NO₂

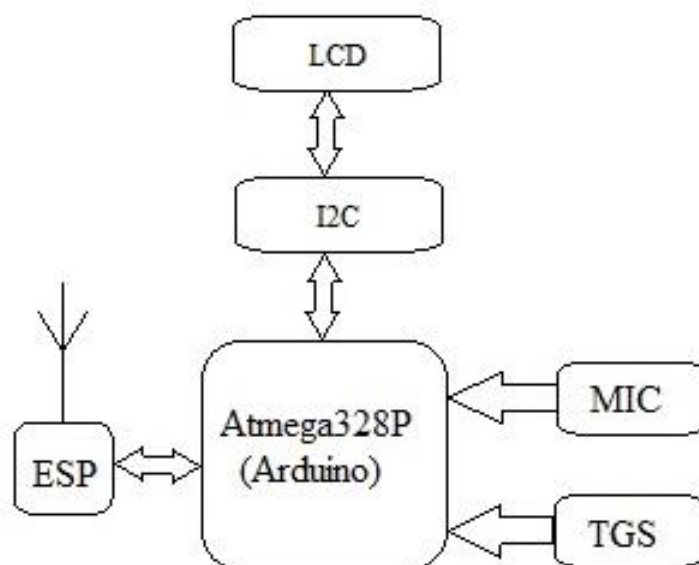
Název senzoru měřícího NO ₂	přesnost	výkon [mW]	rychlost odezvy [s]	rozsah [ppm]	Předehřev [min]	princip měření	Cena [Kč]
NO2 2E+	0,1 ppm	96 - 480	60	0 - 20	1,5	Chem.	5 300
Aeroqual	0,02 ppm	120	30	0 - 1	1	Chem.	8 400
NO2 AE	1,5 ppm	86 - 240	40	0 - 200	1,5	Chem.	7 600
MiCS 2677	2%	44 - 130	60	0,05 - 5	1,5	Chem.	530

5 KONSTRUKCE ZAŘÍZENÍ

V této kapitole jsou rozebrány jednotlivé komponenty a postup návrhu. Zařízení detekuje koncentraci chlor-fluor uhlovodíků konkrétně R134a, metanu a oxidu dusičitého. Získaná data se zobrazí na displej a zároveň se zašlou na internetový server Thingspeak.com přes Wi-Fi. Zasílání dat přes internet probíhá přes modul ESP8266 typ1 a Arduino zajišťuje přepočet koncentrace a zobrazení na displej. Takové zařízení slouží především pro kontrolu při podezření na únik jednoho z plynů. Další využití je by mohlo mít v laboratorní úloze žáci by kupříkladu zjišťovali z jakého materiálu se nejvíce odbourává metan.

5.1 Návrh zařízení pro hardware

Tato kapitola se bude zabývat propojením a umožněním komunikace mezi jednotlivými bloky z hlediska hardwarové stránky. Schéma jednotlivých bloků je zobrazena na Obr. 5-1.



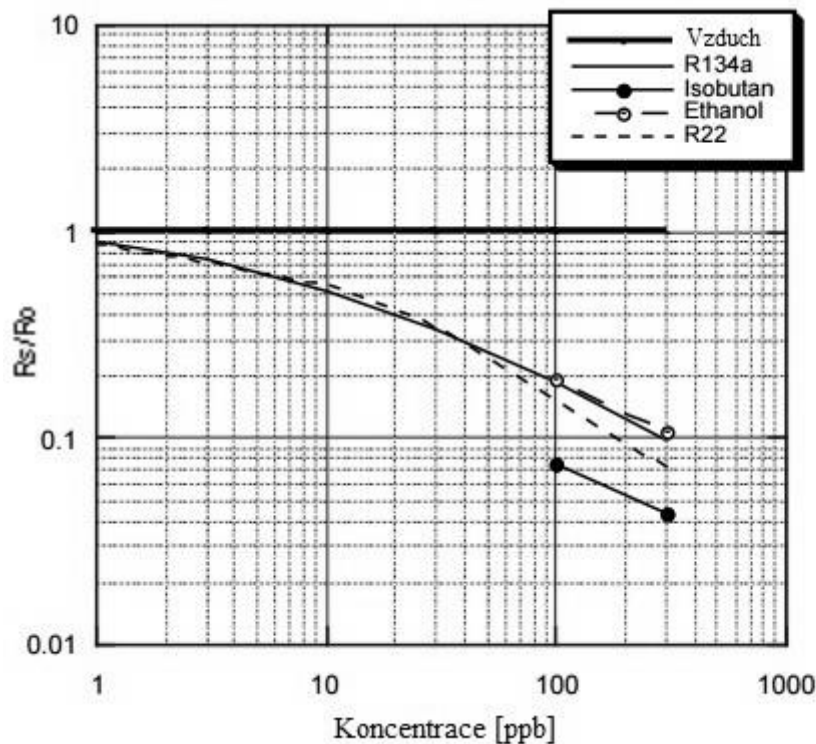
Obr. 5-1 Blokové schéma zařízení

5.1.1 Měření CFC za pomoci TGS 3830

Senzor TGS 3830 slouží pro detekci chlor-fluor uhlovodíků (CFC) a to konkrétně typu R134a (CH_2FCF_3). Plyn nepoškozuje ozónovou vrstvu, přispívá ke globálnímu procesu oteplování. Snímací prvek senzoru je cín oxid (SnO_2), polovodičové, která má nízké zvýšení vodivosti v závislosti na koncentraci plynu v ovzduší. Jednoduchý elektrický obvod může převést změnu vodivosti na výstupní signál, který odpovídá koncentraci plynu. Spotřeba při maximálním zatížení může být 120mW. Typický rozsah detekce je 5 ~ 100 ppb. Standartní obvodové podmínky: napájecí napětí (V_c) 5 V, ohřívací napětí (V_H) 0,8 V, zatěžovací rezistor (R_L) minimálně 10 k Ω , v této práci byl použit odpor 80 k Ω , rezistivita senzoru (R_s) 10 ~ 640 k Ω . [23]

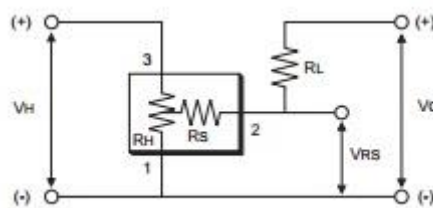
TGS 3830 má vysokou citlivost na R-134a, což je alternativy místo R-12, běžně používané v klimatizačních systémech a chladničky. Vysoká rychlost na změnu koncentrace činí TGS 3830 vhodným senzorem pro nízko nákladové přenosné zařízení.

Níže uvedený Obr. 5-2 představuje typickou citlivostní charakteristika. Na ose Y je zobrazen poměr odporů (R_s/R_0), kde R_s je odpor aktivní vrstvy senzoru při různých koncentracích a R_0 je odpor snímače na čerstvém vzduchu.



Obr. 5-2 Citlivostní charakteristika TGS 3830 [23]

Senzor TGS 3830 potřebuje napájecí signály, lze použít i režim s jedním napájením, ale sníží se přesnost. Na Obr. 5-3 jsou značeny V_H (Voltage heater) a V_C (Voltage circuit). Senzor má tři piny: pin tři slouží k ohřevu, pin dva je snímací, pin jedna je zemnicí. Na Obr. 5-3 je typické zapojení pro zachování snímacího prvku na specifické teplotě, které jsou optimální pro snímání plynu. Vytápění napětím 0,8 V, které je nepřetržitě mezi výstupy 1 a 3. Napětí obvodu (V_C) se připojí mezi oba konce snímače (R) a zatíží se odporem (R_L). Tímto sériovým spojením vznikne měřené napětí (V_{RS}).



Obr. 5-3 TGS 3830 základní zapojení [23]

Pro výpočet odporu senzoru R_s se použije vzorec

$$R_S = \frac{V_{RS} - 0,5V_H}{V_C - V_{RS}} \cdot R_L. \quad (5.1)$$

Z Obr. 5-2 je možné vypočítat spojnicí trendu. Polynom třetího stupně zaručí reprezentativnost hodnoty 95%. Konečný přepočít koncentrace vypadá následovně:

$$x = \frac{V_{RS}-0,45}{5-V_{RS}} * \frac{80000}{123351} - 5,1516 \quad (5.2)$$

Kde x je koncentrace R134a v ppb. Rezistivita senzor je unikátní je tedy nutné pro přesné měření koncentrace zjistit hodnotu rezistivity při nulové hodnotě R134a. Bohužel kalibrace senzoru byla finančně náročná. Za účelem zjištění hodnoty rezistivity aktivní vrstvy bylo provedeno měření v dusíkové atmosféře. Rezistivita při nulové hodnotě R134a se ustálila na hodnotě 123351Ω . Látka se nejčastěji využívá ke klimatizaci automobilů (50%), následují domácí chladničky (15%) a zbývajících (35%) je využito ke klimatizaci bytů a kanceláří zároveň v chladících boxech. Koncentrace v atmosféře dosáhla maxima v letech 2006 až 2008. Deset let koncentrace v atmosféře pozvolna klesá, protože byli zavedeny regulační opatření. V ČR se o zákazu látky zatím neuvažuje. Z těchto důvodů lze naměřit od jednotek až po desítky.

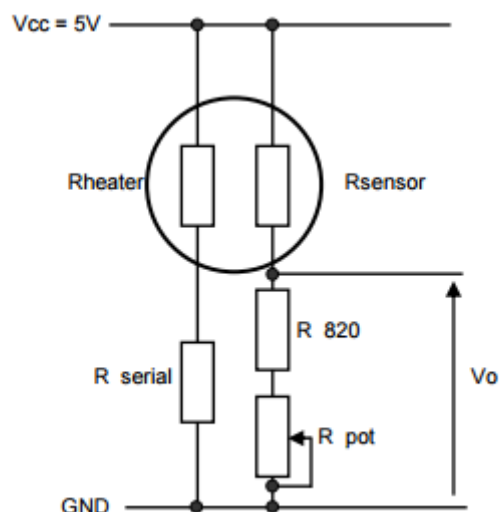
5.1.2 Měření oxidu dusného za pomoci MiCS 2714

Senzor MiCS 2714 se zaměřuje na detekci oxidu dusičitého (NO_2). Výhodou tohoto senzoru:

- nízký proudový odběr
- široký rozsah detekce
- vysoká citlivost
- krátká doba přehřevu
- ochranné diody
- vysoká odolnost proti otřesům a vibracím

Princip čidla je na bázi termického analyzátoru, se stoupající koncentrací měřeného plynu, klesá odpor aktivní vrstvy. MiCS 2714 obsahuje jedno senzorový čip s nezávislým vytápěcím pinem a citlivou aktivní vrstvou.

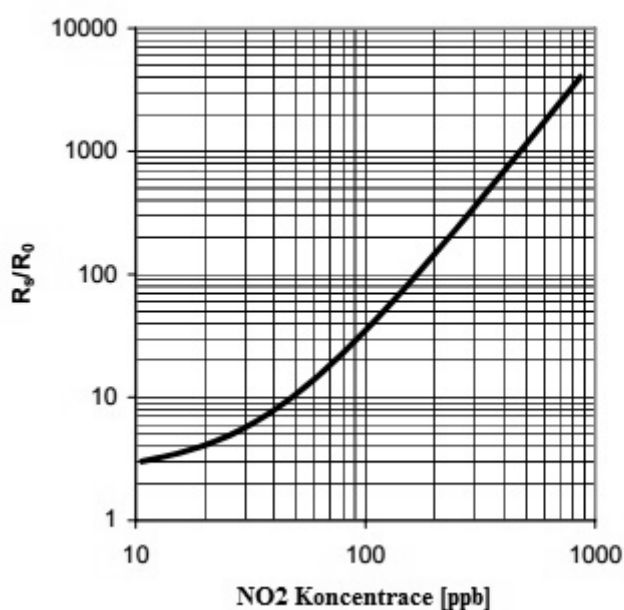
Odpor snímače se zvyšuje v přítomnosti NO_2 . Na Obr. 5-4 je znázorněno zapojení pro výhřev a zjištění odporu zátěže.



Obr. 5-4 MiCS 2714 elektrické zapojení [24]

Na Obr. 5-4 je zapojení sloužící k měření odporu aktivní vrstvy. Rezistor R_{820} o rezistivitě 820Ω slouží k limitaci proudu senzorem. R_{pot} symbolizuje potenciometr o velikosti $500k\Omega$, kterým se nastaví napětí V_0 na $2,5V$. Hodnota $2,5V$ je vybrána proto aby byl zajištěn dostatečný rozptyl hodnot. Pokud by se proměnný odpor vyskartoval napětí V_0 by se pohybovalo okolo hodnoty $4,45V$. Při takto vysoké hodnotě by změna napětí vyvolaná změnou koncentrace by mohla nejvýše dosáhnout $4,68V$. Pokud ovšem se nastaví V_0 na požadovanou hodnotu $2,5V$. Tak stejná změna koncentrace vyvolá nárůst napětí na $3,35V$. Delta napětí vyjádřená v procentech činní v prvním případě rozdíl 6% a ve druhém 31% . Přitom v obou případech se jednalo o stejné množství detekovaného plynu. Za účelem dosažení požadované hodnoty V_0 byl použit odpor o rezistivitě $18,5k\Omega$.

Odpor R_{serial} je 131Ω a je nezbytný pro dosažení dostatečného ohřevu aktivní vrstvy. Závislost koncentrace NO_2 na poměru odporů je zastoupena v Obr. 5-5. R_s je odpor snímače a R_0 je odpor v čistém prostředí. V předchozí kapitole již byla zmíněna finanční náročnost kalibrace. I v případě kalibrace NO_2 se jednalo o částku v desítkách tisíc.



Obr. 5-5 R_s / R_0 jako funkce koncentrace NO_2 [24]

S grafu lze vypočítat směrnici sloužící pro výpočet koncentrace. Polynom vyjadřující směrnici s pravděpodobností 99% vypadá následovně:

$$\frac{R_s}{R_0} = 0,0071x^2 - 1,146x + 53,115, \quad (5.6)$$

Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ) na území ČR nepřetržitě monitoruje vybrané plyny a poléťavý prach. Tyto měřicí stanice svoje naměřené hodnoty průběžně zasílají na internet v hodinovém intervalu. Jeden z měřených plynů je také NO_2 .

Koncentrace pohybující se v rozsahu do 100ppb se považuje za vyhovující, koncentrace 200ppb je brána jako limitní. ČHMÚ nezajišťuje verifikaci senzorů. Bylo proto zapotřebí navštívit více měřících stanic za účelem porovnání hodnoty udávané senzorem.

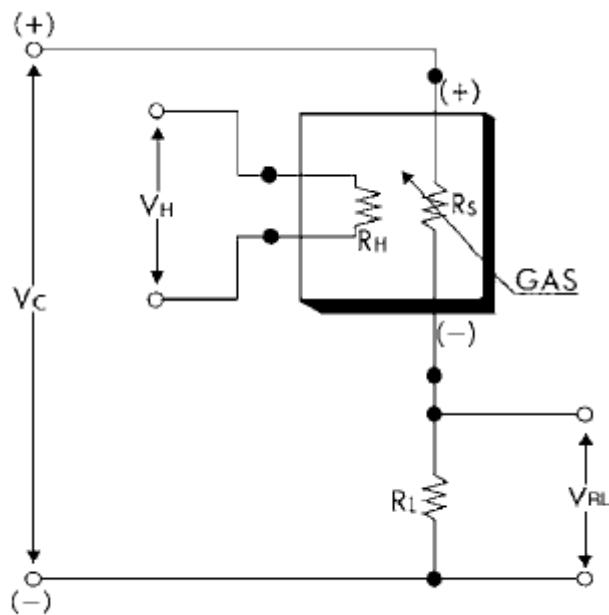
Tabulka 6 zobrazuje provozní podmínky.

Tabulka 6 Mics 2714 Provozní podmínky [24]

Parametr	Symbol	Typ	Min	Max	Jednotka
Výkon ohřevu	P_H	83	30	150	mW
Napětí ohřevu	V_H	1,7	-	-	V
Proud ohřevu	I_H	26	-	-	mA
Odpor při nominální hodnotě výkonu	R_H	66	59	73	Ω

5.1.3 Měření metanu za pomoci senzoru TGS 2611

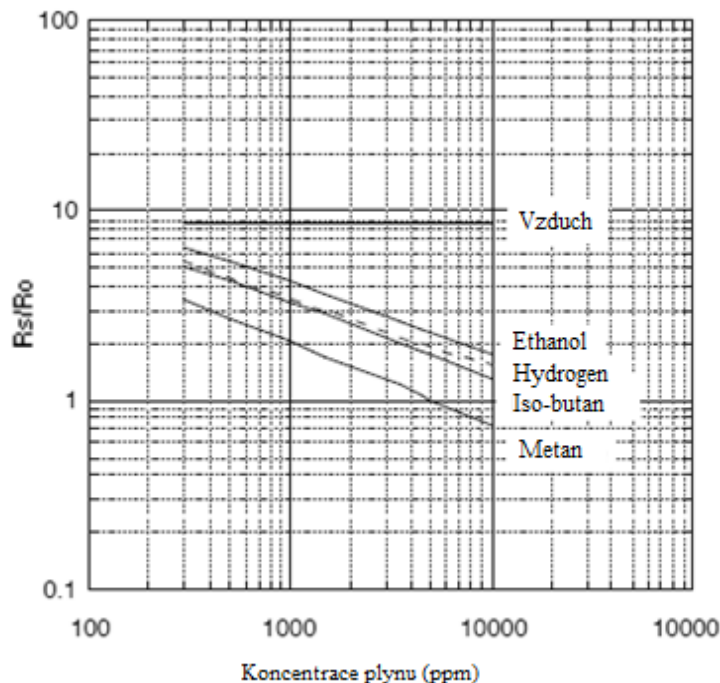
Senzor TGS 2166 slouží ke snímání úniku metanu v atmosféře. Jedná se o model senzoru s nízkou spotřebou, vysokou dobou života a samočistící. Senzor má 4 piny. Senzor vyžaduje napájení ohřevu (V_H) 5 V DC/AC a proud pro ohřev (I_H) 56 mA. Odpor čidla při detekci metanu se může pohybovat od 0,6 ~ 6,8 k Ω . Napájení měřícího obvodu (V_C) je 5 V DC. Měření funguje na principu zatíženého odporového děliče, kde se měří na odporu (R_S) jenž je větší než 0,45k Ω . Na Obr. 5-6 je znázorněno základní zapojení.



Obr. 5-6 Schématické zapojení TGS 2611[25]

Ohřev je zde z důvodu udržení měřícího elementu na určité teplotě, která je optimální pro snímání. Zátěžový odpor R_L je navržen tak, aby celkový výkon napájecí okruh neměl spotřebu větší jak 15 mW, touto hodnotou by mohlo dojít k poškození senzoru. Zdroj dodává 0,5 mA a aby nebyl překročen maximální výkon je zapotřebí minimálně odpor

1060 Ω . V práci je využit odpor (R_L) o velikosti 10 k Ω , tím je zajištěna dostatečná rezerva i při minimálním odpor senzoru. Na Obr. 5-7 je zachycen poměr odporů R_S/R_0 vůči koncentraci reaktivním plynům. Rezistivita odporu R_S je proměnná hodnota v závislosti na koncentraci metanu v ovzduší.



Obr. 5-7 TGS2611 graf koncentrace metanu [25]

Rezistivita senzoru se dá vypočítat podle následujícího vzorce:

$$R_S = \frac{V_C - V_{RL}}{V_{RL}} \cdot R_L \quad (5.7)$$

S grafu lze vypočítat směrnici sloužící pro výpočet koncentrace. Rovnice vyjadřující směrnici s pravděpodobností 85 % vypadá následovně:

$$y = -3755,2x + 10390. \quad (5.8)$$

Nebo je možné použít polynomické vyjádření druhého řádu kterému odpovídá hodnota spolehlivosti 95%:

$$y = 2984x^2 - 14781x + 18048 \quad (5.9)$$

U obou rovnic y zastupuje poměr odporů a x koncentraci metanu v ppm. Průměrné hodnoty v ovzduší se pohybují v rozmezí mezi 1750 až 1850 ppb. A stále přetrvává rostoucí trend grafu. V programu se dále pracuje s polynomem pro větší přesnost.

5.1.4 Měření ozonu za pomoci 3SP-O3-20

Senzor 3SP-O3-20 od firmy Spec sensors měřící ozon v rozsahu 0 až 20 ppm s přesností $\pm 3\%$. Velmi malé rozměry (20x20x3mm) jej činí vhodným pro přenosná zařízení. Senzor vykazuje nízkou spotřebu 45 μ W a zároveň velmi rychlou odezvu 15 s. Délka života těchto senzorů je 10 let.

Zapojení senzoru vedlo na potenciostat. Při kalibrování zařízení se využije lineární závislosti při detekci ozonu. Touto metodou by stačilo získat dvě hodnoty první při absenci ozonu což by bylo zajištěno opět dusíkovou atmosférou a druhou hodnotu v intervalu půlka až horní hranice rozsahu. Při detekci druhého bodu by byla zapotřebí naprosto přesná detekce plynu a tu s finančních důvodů nepodařilo zajistit. Z tohoto důvodu nedošlo na realizaci v konečném zařízení.

5.1.5 Arduino Uno

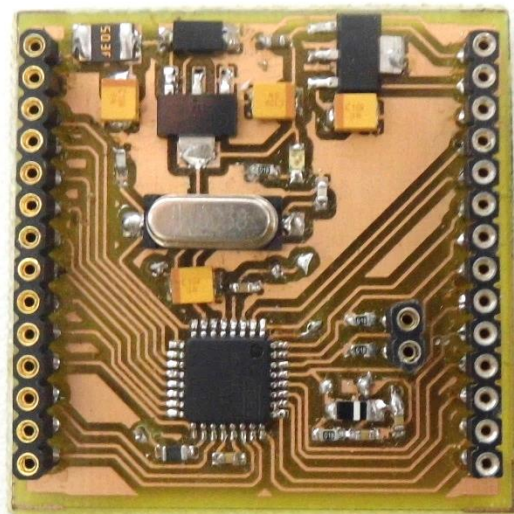
Ke zpracování signálu ze senzorů bylo využito Arduino Uno. Jedná se o volně šiřitelnou open source platformu, která je založena na mikrokontroleru ATMEGA8 nebo ATMEGA168 od Atmelu, tyto moduly jsou licencovány Creative Commons. Vlastním vývojářským prostředím založené na principech programovacího jazyka Wiring umožňuje mnohá rozšíření například psaní v programovacím jazyce C++, AVR C. Jednoduché programovací prostředí skýtá rozsáhlé možnosti pro pokročilé uživatele, jako jsou Basic Stamp, BX-24, Phidgets, Hanboard a další funkce. Arduino je kompatibilní s operačními systémy Windows, Macintosh OSX a Linux. Právě díky volnému šíření je zajištěna masivní komunita. Nízké náklady při výrobě vlastního modelu Arduino. V Tabulka 7 jsou uvedeny důležité parametry pro Arduino Uno. [26]

Tabulka 7 Arduino Uno důležité parametry

Microcontroller	Atmega328P
Provozní napětí	5 V
Externí napájení	7-12 V
Proud I/O	10 ~ 20 mA
Digitální vstup/výstup vývody	14
Analogové vstupy	6
Flash paměť	32KB
SRAM	2KB
Rychlost hodinového signálu	16MHz

V příloze A.1 je zobrazen návrh samotného Arduina Uno, kde je standardní USB komunikace nahrazena komunikací UART. UART je zkratka pro univerzální asynchronní přijímač a vysílač. Hlavní důvod změny je ušetření prostoru, UART totiž komunikuje za pomoci dvou pinů (TX a RX) a další pár pinů používá pro synchronizaci řízení. Pro zajištění napájení jsou jednotlivé specifické úrovně napájení odděleny spínanými měniči. Měnič je schopen pracovat až s 28 DCV, více otáčkový trimr zajišťuje výstupní napětí od 0,5 V po 28 V. Tím se zajistí stabilita napětí i při zátěži.

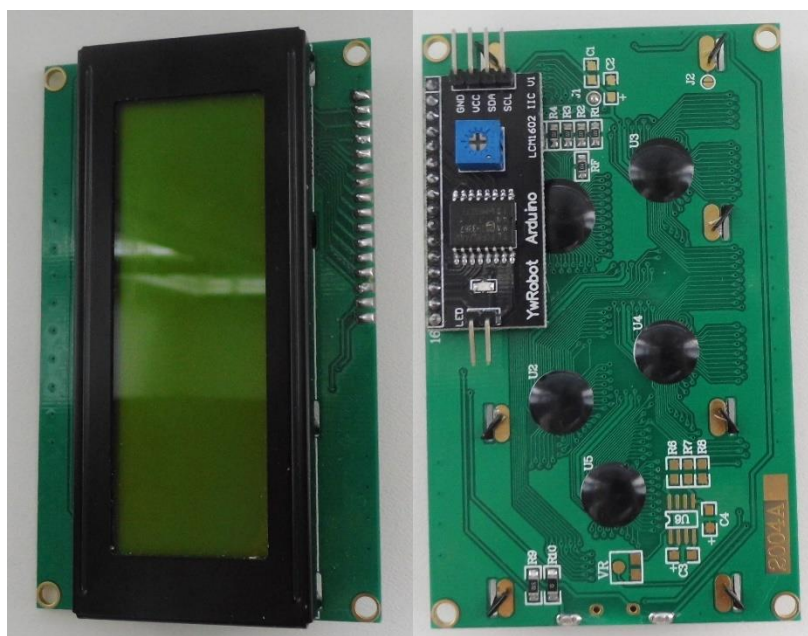
Zařízení je napájeno externě z důvodů přenositelnosti. Na Obr. 5-8 je zachyceno Arduino, které slouží pro komunikaci s dalšími bloky.



Obr. 5-8 Zjednodušené Arduino sloužící ke komunikaci

5.1.6 LCD

Pro zařízení byl zvolen Liquid-Crystal Display (LCD) s 4 řádky a 20 znaky na řádek. Displej je napájen stejnosměrným napětím o velikosti 5 V. Typický proud, který si displej odebírá je 1,5 mA. Displej pro komunikaci používá 16 pinů a za účelem zjednodušení komunikace se využije I2C sběrnice. Na Obr. 5-9 je zachycený displej i s I2C sběrnicí. [27]



Obr. 5-9 LCD s I2C

I2C se využívá pro datovou komunikaci mezi integrovanými obvody. Oboustranná

komunikace probíhá po SDA (sériová data) a SCL (sériové hodiny). Sběrnice je navržena pro individuální adresování o délce 7 nebo 10 bitů. V tomto případě je napájena +5 V. Pull-up rezistory nastaví obě signálové cesty na úroveň logické jedničky. [28]

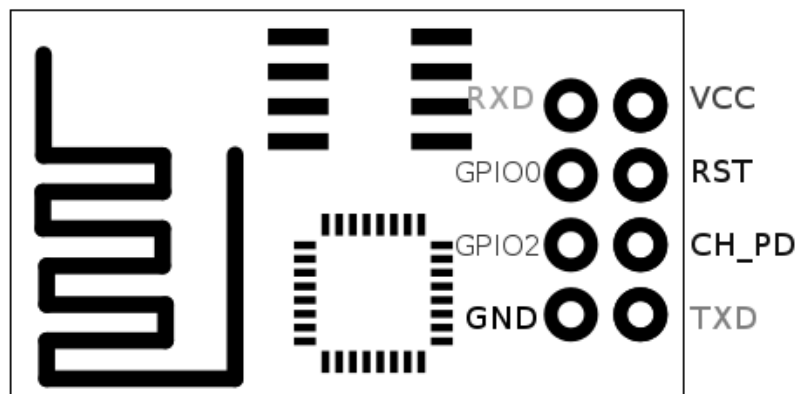
5.1.7 Wi-Fi modul

Wi-Fi modul byl vybrán ESP 8266 verze 1 od společnosti Espressif Systems. Jedná se o výkonný bezdrátový čip, jenž umožňuje připojení přes Wi-Fi. Samotné ESP 8266 je vyráběno v několika verzích. Odlišnosti jsou patrné především provedení. Všechny verze v sobě mají zabudovaný čip, který běží na frekvenci 80MHz, a Wi-Fi adaptér. Největší výhodou tohoto modulu je malá cena.

Modul ESP8266 verze 1 skýtá možnosti jako být hostem na Wi-Fi nebo poskytovat Wi-Fi pro jiné procesy. Pokud ESP8266 hostuje pro jednu aplikaci, je možné využít Flash paměť přímo v zařízení a využít tak ESP8266 jako mikrokontroler. Integrované mezipaměti (cache) zlepšují výkon a minimalizují požadavky na paměť samotnou u takovýchto aplikací. Ve funkci Wi-Fi adaptéru se lze připojit bezdrátově na internet při připojení mikrokontroleru přes UART nebo CPU. . ESP8266 jsou předprogramovány k používání AT příkazů. Následuje výčet funkcí nabízených ESP8266:

- 802.11 b/g/n
- Wi-Fi (P2P), soft-Access Point (AP)
- Integrovaný protokol TCP/IP
- Integrovaný TR (transformace vysoké frekvence), výkonový zesilovač
- Integrované PLL (smyčky fázového závěsu), regulátory, jednotka pro správu napájení
- 1 Mb Flash paměti (64 KB pro instrukce a 64 KB pro bootování)
- Integrované CPU, může být použito jako samostatný procesor pro aplikace
- SDIO 1.1/2.0, SPI, UART, I2C
- STBC, 1x1 MIMO
- Nízký příkon v režimu standby <1 mW

Na trhu je několik modelů ESP8266 nejrozšířenější jsou typ 1 a 12. V této práci se využije typu jedna, který má 8 pinů jejich rozmístění je zobrazeno na Obr. 5-10. [29]



Obr. 5-10 ESP8266 Pinout [29]

ESP8266 může využít GPIO jako vstupy. Arduino obsluhuje displej i vypočítává koncentraci ze senzorů, není tedy zapotřebí GPIO využívat jako vstupů. Popis jednotlivých pinů je v Tabulka 8.

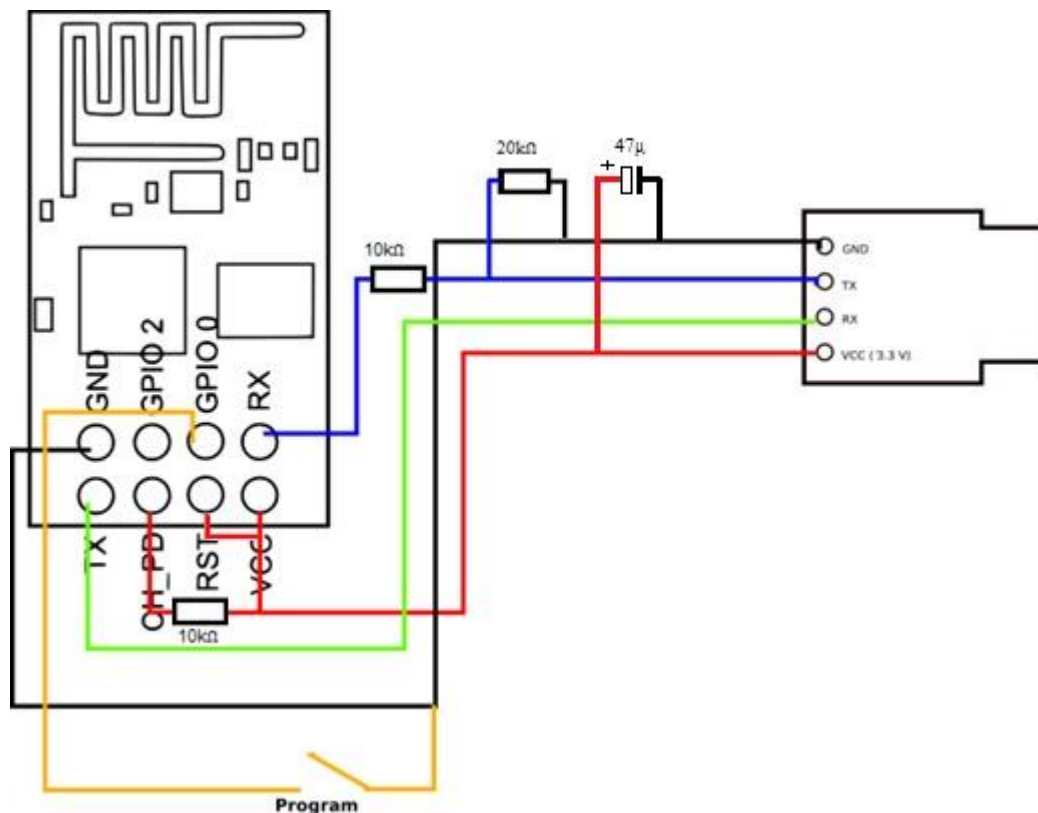
Tabulka 8 ESP8266 popis pinů [29]

Pin	Pracovní mód	Flash mód	Popis
VCC, GND			Napájení a zem
TXD, RXD			UART komunikace
RST			Reset při nízké úrovni napětí
Ch_PD	H TTL	H TTL	Výběr čipu, se kterým bude komunikovat, konstantní H pro oba módy
GPIO0	H TTL (volitelný)	L TTL	Přepínač/Flash mód (programovací režim)
GPIO 2	H TTL	H TTL	Konstantně pod napětím
Červená LED			Svítlí, pokud je připojené napětí
Modrá LED			Bliká při přenosu dat

VCC je samostatný napájecí okruh, protože zařízení pracuje na 3,3. V době maximální zátěže může zařízení odebírat 100 mA až 150 mA. ESP si může za určitých komunikačních stavů, jako je registrace do WiFi sítě, odebírat více než může standardní arduino na vstupu 3,3V poskytnout. A proto se použije stabilizátor napětí a pro zajištění napájení i při napěťových špičkách kondenzátor s dostatečnou velikostí což je pro stávající návrh 47μ.

Od výrobce tyto moduly přicházejí s pevnou komunikační rychlostí přes UART a to 115200 b/s. Tato rychlost je podporovaná Arduinem, ale pouze pro UART nikoli vstupně/výstupní piny. Knihovny využívané pro komunikaci využívají nejvýše 19200 b/s. Proto je zapotřebí nainstalovat verzi V0.9.5. Jinak zařízení nekomunikuje na rychlosti

9600 b/s. Zařízení přijde do update módu po propojení GPIO0 na zem, jak je naznačeno na Obr. 5-11.



Obr. 5-11 Propojení ESP s UART komunikací

Odporový dělič slouží jako ochrana před 5 V mezi vysílačem Arduina (Tx) a přijímačem ESP (Rx). Pin CH_PD je zapotřebí napájet 3,3V aby byla zajištěna komunikace. Ze samotného pinu Arduina 3,3V není možné získat dostatečný proud, proto se zapojí spínaný měnič na 5V pin.

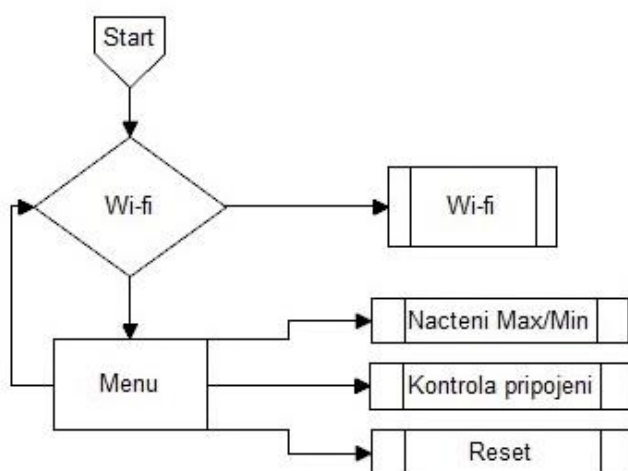
5.2 Řešení softwarové části

Tato část se zabývá softwarovým řešením pro všechny dílčí části, které byly popsány v předchozí kapitole. Do softwarové části spadá komunikaci přes internet se serverem Thingspeak.com, program, který je psán v programovacím jazyce Wiring. Program byl zvolen pro svou přehlednost, dostatečnou pokročilost při řešení komplexních úloh a rozsáhlou komunitu. Pro programování bylo využito vývojového prostředí Arduino 1.6.8.

Pro nainstalování verze V0.9.5 do ESP8266 bylo využito aplikace XTCOM_Utility a všechny potřebné soubory lze stáhnout od distributora anebo internetového uložení Github.com. [30]

5.2.1 Struktura programu

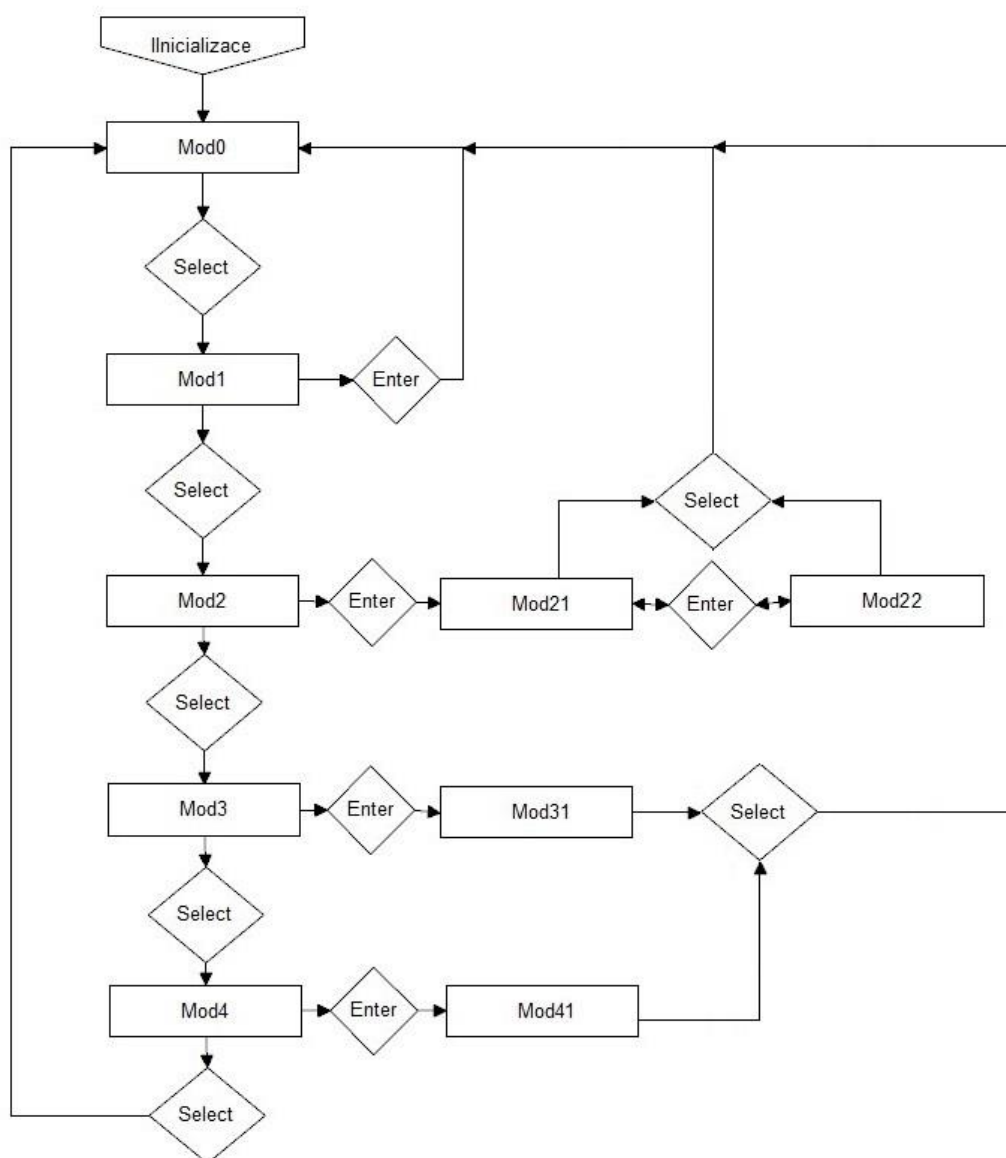
Program samotný se skládá z několika bloků. Na Obr. 5-12 zjednodušený blokový diagram celkového programu.



Obr. 5-12 Zjednodušený vývojový diagram

Program se skládá ze dvou hlavních bloků. První blok se skládá z Wi-fi komunikace a druhý blok obsahuje menu a načítání hodnot ze senzorů. Po startu programu dojde k inicializaci globálních proměnných určujících čas, mód, ve kterém se menu nachází, IP a heslo sítě atd. Následně proběhne připojování k Wi-fi síti, pokud je dostupná. Zařízení má si v tomto režimu odebrat nejvíce proudu a pro připojení proběhne ještě před ohřevem jednotlivých senzorů. Druhým blokem je menu. Na Obr. 5-13 Vývojový digram menu je zachycen vývojový diagram menu.

Pro připojení je zapotřebí zvolit si mód. Byl zvolen mód jedna, který slouží jako stanice, přes kterou jsou dále odesílána data. Následuje připojení k předem definované síti. Následuje poskládání informací do jedné proměnné a ta je následně odeslána. Po připojení k síti dojde k ohřevu a prvnímu čtení ze senzorů. Změřené napětí ze senzorů se přepočte na koncentraci a následně se ověří, zda hodnota leží v rozsahu udávaného výrobcem. Aby na displeji nedocházelo neustálým změnám hodnot byla zavedena určitá prodleva mezi měřeními.

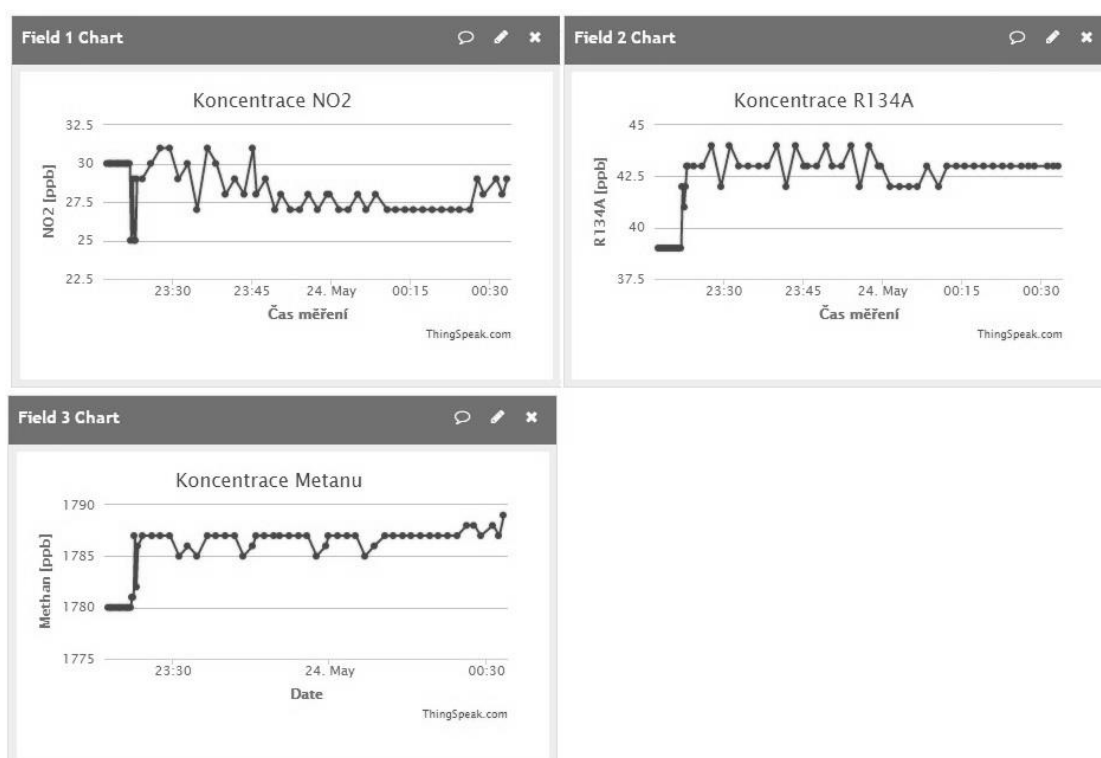


Obr. 5-13 Vývojový digram menu

První krokem je inicializace menu. Dalším krokem je mód 0, který zobrazí aktuální hodnoty měřených plynů. Tlačítkem Select se postoupí do módu 1, kde se zobrazí na displeji nabídkové menu. První nabídkou je aktuální hodnoty a potvrzením tlačítkem Enter se program vrátí na mód 0. Z módu 1 tlačítkem Select se postoupí do mód 2, který nabízí zobrazení maximum a minimum. Následné potvrzení tlačítkem Enter zobrazí maximum opětovné potvrzení tlačítkem zobrazí minimum. Tlačítkem Select se opět program vrátí na aktuální hodnoty. Mód 3 po potvrzení Entrem zobrazí, zda je uživatel připojený či nikoli. Údaje jsou zasílány přibližně s periodou 3 minut je tedy možné, že se zařízení ocitne mimo dosah signálu. Opět tlačítkem Select se program navrácí na aktuální hodnoty. Mód 4 je určen pro reset uložených hodnot. Při první potvrzení se program se dotáže, zda chce uživatel vymazat hodnoty uložené v paměti.

5.2.2 ThingSpeak

Internetový server ThingSpeak slouží k ukládání dat z vestavěných věcí s Internetem, především se jedná o bezdrátové propojení. ThingSpeak slouží k ukládání dat na vzdálených serverech a následné analýze a vizualizaci. Na Obr. 5-14 je ukázka naměřených hodnot a jejich zobrazení na serveru. Existuje i mobilní aplikace na Android pro kontrolu naměřených dat. Pro přenos dat na server se využívá specifického algoritmu. Za prve je zapotřebí nastavit počet přenášovaných neznámých a na serveru vytvořit účet s potřebným počtem neznámých. Každý účet má své identifikační číslo v tomto případě je 110541. Za pomoci tohoto čísla lze veřejně přistupovat k hodnotám. Pro nahrávání na internet je vygenerován APIklíč, který slouží ke komunikaci mezi kanálem na serveru a zařízením. APIklíč je proměnný a lze nechat vygenerovat nový tento projekt používá PRZ6L0KZKP05SN1D. Číslo kanálu je přiděleno a nelze jej měnit.



Obr. 5-14 ThingSpeak ukázka naměřené koncentrace NO₂[31]

Na obrázku je vidět hodnoty z 24. května. Hodnoty všech měřených veličin jsou vyhovující podle norem ČHMÚ. Hodnoty metanu a R134a jsou o něco málo vyšší, než je průměrná hodnota v ČR. Měřením ovšem probíhalo v městské části. Porovnáváním hodnot z čidel s hodnotami naměřenými automatizovanými stanice Českého hydrometeorologického ústavu bylo provedeno v Jihlavě (okraj obce) a Brně (výstaviště a zvonařka). Nashromážděná data se rozcházela s automatizovanými měřicími přístroji v rozmezí 17%. Index kvality ovzduší udává:

- NO₂ do 200 µg/m³ což je 98,7 ppb stále jako vyhovující
- R134A do 60 za zvýšený a nad 100 ppb jako nevyhovující
- Metan do 1850 ppb je vyhovující

5.3 Cena zařízení

Přínos samotného zařízení je v nízké ceně zařízení. V následující Tabulka 9 jsou prezentovány ceny jednotlivých zařízení. Celková cena je 2232 Kč. Konvenční senzory detekují překročení nastavené hladiny koncentrace plynu se pohybují řádově v jednotkách tisíc.

Tabulka 9 Cenové ohodnocení jednotlivých částí zařízení

Součástka	Cena [Kč]
MiCS 2611	243
TGS 3830	612
TGS 2611	350
Displej 2004	300
Esp 8266	120
ATmega328	80
3x spínaný měnič	147
Konstrukční krabice	150
Zbývající součástky	230
Celkem	2232

6 ZÁVĚR

Diplomová práce se věnuje skleníkovému efektu, skleníkovým plynům, způsobům měření a konstrukci zařízení, které měřené hodnoty následně uloží na internet. Samotná práce je rozdělena do několika dílčích částí.

V první části je rozebráno, co to je skleníkový efekt a jak je spojený s atmosférou, také zavedení limitů pro zákaz některých plynů.

Druhá část je věnována samotným skleníkovým plynům, kolik který plyn přispívá do celkového efektu, kde se nachází a co jsou největší rizika jednotlivých plynů. Z rozboru plynů vyplývá, že nezáleží pouze na samotném plynu, ale také na teplotním potenciálu. Hlavním skleníkovým plynem je vodní pára a to z důvodů kladné zpětné vazby na oxid uhličitý.

Třetí část se věnuje měřícím metodám, mezi nejuniverzálnější metody měření skleníkových plynů patří plynová chromatografie a infračervená spektrometrie. Bohužel tyto dvě metody jsou finančně náročné, a proto se používají termické analyzátory nebo chemickoelektrické senzory. Kdy citlivost aktivní vrstvy se mění v závislosti na koncentraci plynu. Na změně vlastností této aktivní vrstvy se ovšem podílí více faktorů. A proto tato měřící zařízení nedosahují takové přesnosti jako již finančně náročnější metody.

Čtvrtá část je zaměřena na porovnání vybraných čidel na základě dostupnosti v České republice a ceny. Porovnání vybraných vlastností a zmínění výhod a nevýhod jednotlivých senzorů pro použití v přenosném zařízení.

Pátá část se zabývá konstrukcí zařízení, z předešlé kapitoly vyplývá, že se využijí elektrochemické analyzátory pro svoji dostupnost a vhodnost do přenosných zařízení. Tato kapitola je rozdělená na dvě části první zabývající hardwarem a připojením jednotlivých bloků na sebe a druhá softwarem a komunikací mezi jednotlivými bloky. Z plynů jsou detekovány oxid dusný, metan a chlor-fluor uhlovodík R134a. Byl objednan i senzor na měření ozonu, bohužel z finančních důvodů se nepodařilo zajistit přesnou hladinu na ozonu k nastavení správného měření čidla.

Data ze senzorů byla sbírána ve městech v uzavřených prostorách ve venkovních prostředích. Koncentrace jednotlivých plynů nepřekročili bezpečné meze ČHMÚ. Vždy bylo dosaženo nejvýše středu rozsahu u jednotlivých senzorů.

Celková kalkulace zařízení vyšla na 2232 Kč. Což jej činí lacinou variantou pro detekci plynů v porovnání s konvenčními hlásiči.

LITERATURA

- [1] ACOT, Pascal. *Historie a změny klimatu : Od velkého třesku ke klimatickým katastrofám*. Vydání první. Praha : Karolinum, 2005. 237 s. ISBN 80-246-0869-3.
- [2] BLAŤEK, Bohuslav, et al. *Živel oheň - energie*. 1. vydání. Praha : Agentura Koniklec, 2004. 321 s. ISBN 80-902606-4-0.
- [3] BARROS, Vicente. *Globální změna klimatu*. První vydání. Praha : Mladá fronta, 2006. 168 s. ISBN 80-204-1356-1.
- [4] HOUGHTON, John. *Globální oteplování : Úvod do studia změn klimatu a prostředí*. Vydání 1. Praha : Academia, 1998. 228 s. ISBN 80-200-0636-2.
- [5] PETRÁŠ, Miroslav. *Nadace partnerství : Klima* [online]. c2008-2011 [cit. 2015-23-11]. Dopady klimatických změn. Dostupné z WWW: <<http://www.nadacepartnerstvi.cz/klima/klimaticky-system>>..
- [6] MOLDAN, Bedřich. *Podmaněná planeta*. Vydání první. Praha : Karolinum, 2009. 419 s. ISBN 978-80-246-1580-6.
- [7] *Intergovernmental panel on climate change* [online]. c2011 [cit. 2015-23-11]. Organization. Dostupné z WWW: <<http://www.ipcc.ch/organization/organization.shtml>>.
- [8] *Ministerstvo životního prostředí* [online]. c2008-2011 [cit. 2015-23-12]. Kjótský protokol k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu. Dostupné z WWW: <http://www.mzp.cz/cz/kjotsky_protokol>.
- [9] *NOAA Earth System Research Laboratory* [online]. 2004 [cit. 2015-12-15]. Dostupné z: <http://www.esrl.noaa.gov/>
- [10] *Český hydrometeorologický ústav* [online]. 2007 [cit. 2015-12-15]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/>
- [11] *Montrealský protokol* [online]. 2005 [cit. 2015-12-15]. Dostupné z: [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJAF9DKS5B/\\$FILE/montrealsky_%20protokol.doc](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJAF9DKS5B/$FILE/montrealsky_%20protokol.doc)
- [12] SHERWOOD, Steve. Explaining how the water vapor greenhouse effect works. In: *What the science says* [online]. 2008 [cit. 2015-12-1]. Dostupné z: <http://www.skepticalscience.com/water-vapor-greenhouse-gas.htm>
- [13] *Živel oheň - energie: člověk, příroda, technika, životní prostředí*. 1. vyd. V Praze: Agentura Koniklec, c2004, 321 s. Živly. ISBN 80-902-6064-0.
- [14] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Integrovaný registr znečištění* [online]. integrovaný registr znečištění, 2004- [cit. 2015-12-1]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/>
- [15] *Hazardous Substance Fact Sheet: New Jersey Department of Health and Senior Services* [online]. [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: <http://www.state.nj.us/health/eoh/rtkweb/rtkhsfs.htm>
- [16] JERMÁŘ, Milan. *Globální změna: cesta ze světového chaosu do budoucnosti*. Vyd. 1. V Praze: Aula, 2010, 414 s. ISBN 978-80-86751-05-4.
- [17] *Barrett Bellamy Climate: greenhouse gas spectra* [online]. [cit. 2015-12-15]. Dostupné z: <http://www.barrettbellamyclimate.com/page15.htm>
- [18] *Fourier Transform Spectrometer. Wolfram Research* [online]. 1994 [cit. 2016-04-24].

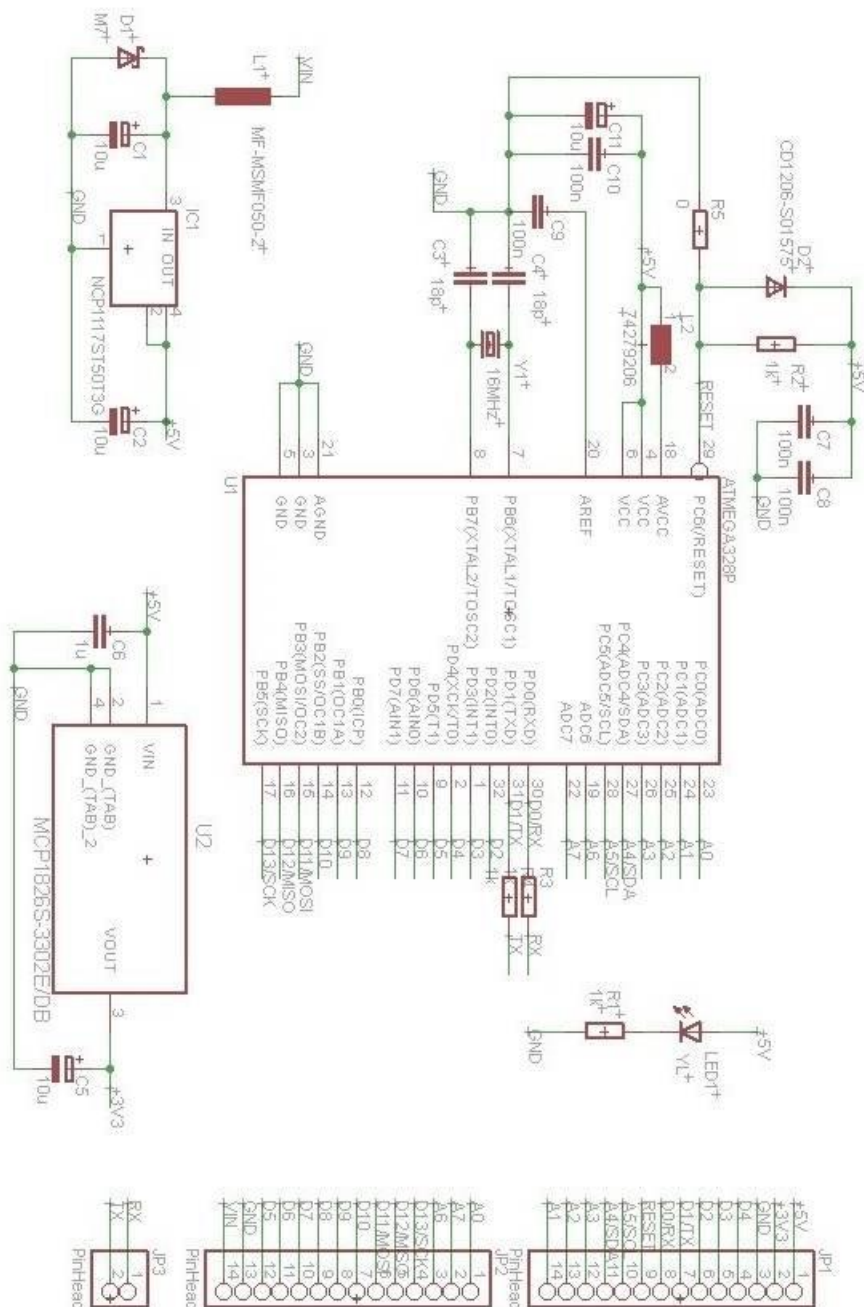
- Dostupné z: <http://scienceworld.wolfram.com/physics/FourierTransformSpectrometer.html>
- [19] BELL, Robert John. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. New York: Academic Press, 1972. ISBN 0120851504.
- [20] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 8086369072.
- [21] Provozní analyzátor plynů. *Automa: časopis pro automatizační techniku*, **2001**(10).
- [22] RADISLAV, Martinek. *Senzory: v průmyslové praxi*. 1. BEN - technická literatura, 2004. ISBN 80-7300-114-4.
- [23] *TGS 3830 Figaro: for the detection Chlorofluorocarbons* [online]. [cit. 2015-11-29]. Dostupné z: http://www.diltronic.com/wordpress/wp-content/uploads/TGS_3830.pdf
- [24] *MiCS-2714: NO2 Sensor* [online]. [cit. 2015-11-29]. Dostupné z: <http://www.cdiweb.com/datasheets/e2v/mics-2714.pdf>
- [25] *TGS 2611 Figaro: for the detection Methane* [online]. [cit. 2017-02-2]. Dostupné z: http://www.diltronic.com/wordpress/wp-content/uploads/TGS_2611.pdf
- [26] Arduino UNO. *Arduino* [online]. USA, 1999 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://www.arduino.cc/en/main/arduinoBoardUno>
- [27] *ATM2004A-FL-YBW: STANDARD CHARACTER LCD MODULES* [online]. 2000 [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: <https://cdn-shop.adafruit.com/datasheets/TC2004A-01.pdf>
- [28] *I2C Komunikace po sériové sběrnici I2C. Root* [online]. 2009 [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.root.cz/clanky/komunikace-po-seriove-sbornici-isup2supc/>
- [29] ESPRESSIF SYSTEMS IOT TEAM. *ESP8266EX Datasheet* [online]. 4. 2015 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://bbs.espressif.com/>
- [30] Internet věcí: Internet of Things (IoT) a ESP8266. *Arduinotech* [online]. Kunčice pod Ondřejníkem [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://www.arduinotech.cz/inpage/internet-veci/>
- [31] *ThingSpeak: Greenhouse gas* [online]. mathworks, 2011 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <https://thingspeak.com/channels/110541>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

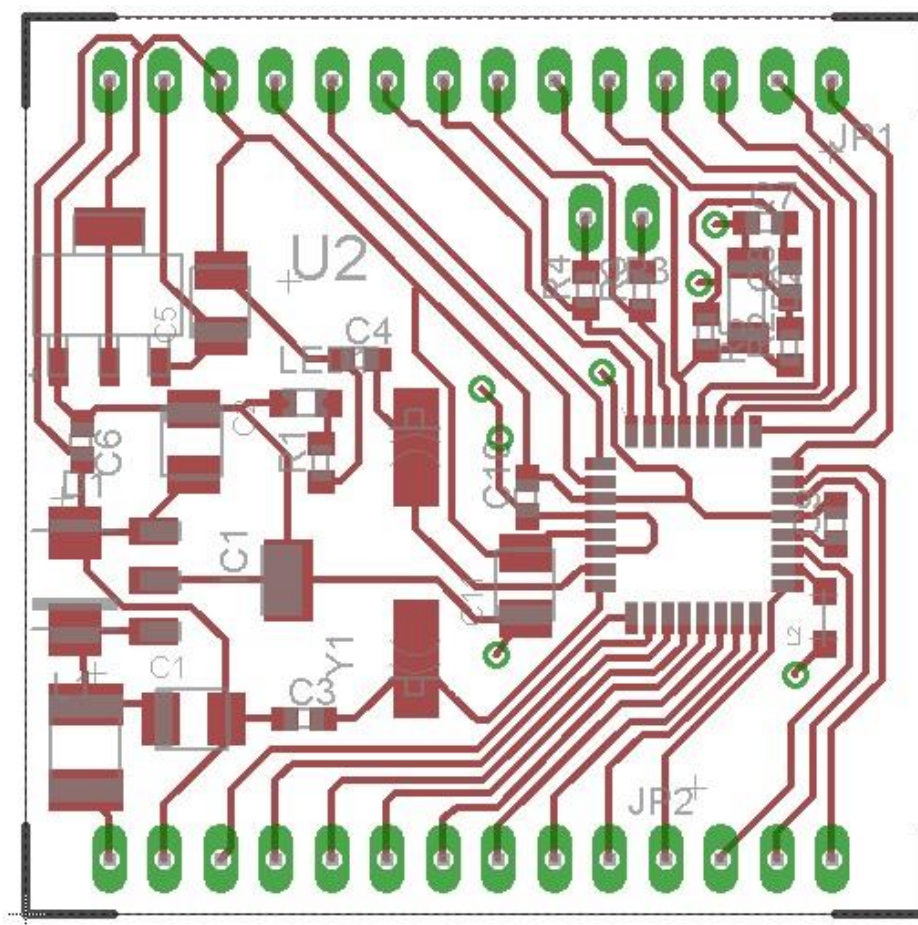
CO	Oxid uhelnatý (Carbon monoxide)
CO ₂	Oxid uhličitý (Carbon dioxide)
CH ₄	Metan
HFH	Hydrogen fluorovodík
O ₃	Ozon
O ₂	Kyslík (oxid)
N ₂ O	Oxid dusný
SO ₂	Oxid sírový
SO ₃	Oxid siřičitý
ppm	Počet částí v milionu (Parts per milion)
ppb	Počet částí v miliardě (Parts per bilion)
V	Volt (Jednotka napětí)
A	Ampér (Jednotka proudu)
R	Rezistivita
V	Voltage (Napětí)

A NÁVRH ZAŘÍZENÍ

A.1 Obvodové zapojení řídicího modulu



A.2 Deska plošného spoje řídicí modul top



Rozměr desky 4x4 [mm] měřítko 3:1